Vorschriften zur Darstellung chemischer, pharmazeutischer und phytochemischer Präparate

I. Band: Anorganisch-chemische Präparate

Von

Prof. Dr. C. A. Rojahn
Direktor des Institutes für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Halle

Herausgeber:

Die Deutsche Apothekerschaft
Akademie für pharmazeutische Fortbildung

1936

Deutscher Apotheker-Verlag · Berlin W 15

Piererſche Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co., Altenburg, Thür.

Einteilung des Stoffes nach dem periodischen System

Vorwort

Beim Unterricht im chemisch-präparativen Praktikum macht sich oft der Mangel an einem Buche bemerkbar, das auch eine für weniger Fortgeschrittene brauchbare Zusammenstellung von Darstellungsvorschriften für chemische, pharmazeutische und phytochemische Präparate enthält. Gewiß gibt es hervorragende Anleitungen für das anorganische und organische chemische Praktikum, die aber meistens speziell auf die Ausbildung des „Reinchemikers" zugeschnitten sind. Ich erinnere nur an den wohl jedem Studenten bekannten „Gattermann". Wohl sind in den ebenfalls rühmlichst bekannten Lehr- und Handbüchern von E. Schmidt, Hager, Thoms, Vanino u. a. Arbeitsvorschriften für verschiedene Präparate, die den Apotheker interessieren, zu finden, aber gerade bei den schwierigeren Präparaten sind die Anweisungen zu allgemein und zu kurz gehalten. Sie sind daher für den Pharmazeuten, vor allem den Apothekerpraktikanten, der ja doch nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Präparaten auszuführen hat und daher nicht über die präparative Routine eines älteren Chemiestudierenden verfügt, nur unter Hilfeleistung des Dozenten oder Assistenten ausführbar. Es liegt daher die Gefahr nahe, daß sich beim präparativen Arbeiten eine gewisse Eintönigkeit einschleicht, indem immer wieder solche Präparate, wie z. B. Azetanilid, Nitrobenzol, Anilin oder Kupfersulfat bevorzugt werden, deren Ausführung erfahrungsgemäß glatt geht. Aber gerade für das Verständnis der anorganischen und organischen Chemie ist es außerordentlich wichtig, daß der Studierende die Darstellung einer größeren Anzahl auch von schwierigeren Präparaten kennenlernt, sei es dadurch, daß er diese selbst ausführt, was natürlich das beste wäre, oder aber auch dadurch, was ich ebenfalls für wichtig halte, daß er die Herstellung möglichst vieler Präparate bei seinen Kommilitonen mitbeobachtet.

Erfreulicherweise wird nach der neuen Studienordnung für Pharmazeuten das präparative Arbeiten wieder mehr in den Vordergrund gerückt, als es bisher der Fall war, und auch das Apothekenlaboratorium erwacht seit dem Umbruch der Zeit allmählich wieder aus seinem Dornröschenschlaf.

Beim Studium der einchlägigen Literatur über pharmazeutisch-chemische Präparate zeigt es sich nicht selten, daß unbrauchbare oder unmögliche Vorschriften von dem einen in das andere Werk übernommen worden sind und daß nähere Angaben über den Reaktionsverlauf und die Ausbeute fehlen. Beim Nacharbeiten dieser

Darstellungsvorschriften macht man dann oft die betrübende Entdeckung, daß die Ausbeute vielleicht nur wenige Prozent beträgt, daß es sich also günstigenfalls um eine Bildungs-, nicht aber um eine brauchbare Herstellungsweise handelt, mit der etwas anzufangen ist. Durch die unausbleiblichen Mißerfolge beim Arbeiten hiernach wird das präparative Arbeiten oft dem Praktikanten verleidet.

Um die Übersicht zu erleichtern, habe ich es für vorteilhaft gehalten, am Kopfe jeder Vorschrift eine übersichtliche Zusammenstellung der benötigten Chemikalien und Gerätschaften sowie einer Angabe über die normalerweise für die Anfertigung des Präparates erforderliche Zeit zu bringen. Hierdurch wird man in die Lage versetzt, durch einen Blick festzustellen, ob das betreffende Präparat mit den zur Verfügung stehenden Geräten und Chemikalien ausgeführt werden kann, und ob nicht vielleicht die verwendeten Ausgangsstoffe zu teuer sind und den Etat des Studierenden oder den des Instituts zu stark belasten würden. Weiterhin ist es für den Unterrichtenden wichtig, bei der Ausgabe der Präparate schon zu wissen, wieviel Zeit der Studierende normalerweise gebrauchen wird, um die für das präparative Pensum zur Verfügung stehende, meist nur knappe Zeit von vornherein richtig einteilen zu können.

Ich habe daher in vorliegendem Büchlein jene besondere textliche Anordnung bei den Vorschriften gewählt, die zuerst von mir bei meinen Veröffentlichungen über das gleiche Gebiet in der Apothekerzeitung seit 1935 benutzt wurde. Daß diese Anordnung Anklang gefunden hat oder gar einem Bedürfnis entspricht, geht daraus hervor, daß in einem ähnlichen, kürzlich erschienenen Vorschriften-Büchlein diese und zum großen Teil auch der Stoff genau in gleicher Weise aus meiner Arbeit übernommen wurde.

Die Auswahl der anorganischen Präparate geschah nicht, wie es meistens üblich ist, nach didaktischen Gesichtspunkten, dann hätte deren Zahl sehr viel kleiner sein können, sondern aus der Erwägung heraus, daß es dem Apothekerpraktikanten, dem Studenten oder Apotheker möglich gemacht werden müßte, jeden chemischen Körper, von einigen wenigen Ausnahmen und Spezialpräparaten abgesehen, mit dem er in der Apotheke zu tun hat, in kleinen Mengen selbst herzustellen. Es werden daher alle die Stoffe behandelt, die entweder im Arzneibuch als offizinell oder als Reagenz bzw. Indikator, ferner im Ergänzungsbuch 5 zum DAB. 6 und in der deutschen Arzneitaxe als gebräuchlich angeführt werden.

Wenn in diesem Büchlein gezeigt wird, daß eine Selbstherstellung in den meisten Fällen nicht nur gut möglich, sondern oft sogar recht lohnend ist, und wenn wir uns einmal klarmachen, daß das

Apothekenlaboratorium früher die eigentliche Erzeugungsstätte all der vielen Präparate war, die uns heute die Industrie liefert, so möchte ich damit bewirken, daß der manchmal etwas übertrieben große Respekt vor den chemischen Industrieerzeugnissen beim Apotheker auf das richtige Maß zurückgeschraubt wird und dem gesunden Selbstbewußtsein und dem Vertrauen auf eigenes Können wieder Platz macht. Ich glaube mit diesen Worten der Industrie nicht zu nahe zu treten.

Man hört oft von einem Apotheker, den man veranlassen möchte, das eine oder andere Präparat doch selbst im Laboratorium herzustellen, die Worte: „Das wird doch viel zu teuer!" Sehr oft ist das aber gar nicht der Fall, wie folgende Kostenberechnung einer namhaften chemischen Fabrik für ein von ihnen vor kurzem bezogenes Präparat einmal zeigen soll.

Benötigt wurden 25 g p. phenolsulfonsaures Natrium.

Mindestpreis laut Lieferungsbedingungen	1,— RM.
Unkostenaufschlag für kleine Aufträge laut Lieferungsbedingungen	1,— RM.
Verpackung, Versicherung, Porto, Einschreibegebühr . .	1,05 RM.
Dazu Porto, Papier und Briefumschlag für die Bestellung	0,15 RM.
25 g des Präparates kosteten demnach in Wirklichkeit	3,20 RM.

wozu unter Umständen noch eine Nachnahmegebühr von 0,30 RM. käme, während der aus der Liste der betreffenden Firma errechnete Preis für 25 g nur 0,25 RM. beträgt.

Für den Preis von 3,20 RM. bzw. 3,50 RM. wäre das Präparat aber in jedem Apothekenlaboratorium ohne weiteres darzustellen gewesen.

Man sieht an diesem kleinen Beispiel aus der Praxis, daß man bei der Kalkulation nicht die Katalogpreise zum Kostenvergleich heranziehen darf und daß sehr oft die Selbstherstellung, vor allem kleiner Mengen, durchaus lohnend sein kann, ganz abgesehen von der ideellen Seite, von der inneren Befriedigung, die ein lege artis selbsthergestelltes Präparat verursacht.

Um diese Erkenntnis zu fördern, sollte auch für jedes selbsthergestellte Präparat von dem Praktikanten eine Selbstkostenberechnung angestellt werden.

Außer den oben schon erwähnten Arzneistoffen und Reagenzien werden ferner noch solche behandelt, die zwar als Arzneistoffe keine direkte Rolle spielen, wohl aber als Ausgangs- und Hilfsstoffe für die Darstellung dieser, wie z. B. PCl_3, $POCl_3$ PCl_5, CO_2, SO_2, $SOCl_2$ und dergleichen mehr. In dem in Kürze folgenden II. Bande der Sammlung werden die organischen und phytochemischen Präparate,

die theoretisch und präparativ interessant sind, behandelt werden. Bei der Auswahl dieser war neben obigen Gesichtspunkten auch der maßgebend, daß die Stoffe, wenn sie nicht selbst Arzneistoffe sind, doch in einer näheren Beziehung zu pharmazeutisch gebrauchten Produkten stehen mußten; z. B. Ceretinsäure, Citral, Amygdalin, Arabinose, Borneol, Inulin usw.

Um bei der Fülle des Materials eine geeignete Auswahl zu erleichtern und die für das präparative Arbeiten zur Verfügung stehende meist knappe Zeit bestmöglich auszunutzen sowie bei einem größeren Praktikantenkreis auch eine genügende Abwechslung bieten zu können, habe ich nach dem Grade der Schwierigkeit die Präparate in sechs Gruppen eingeteilt. (Siehe S. 171.) Die in die Gruppen I und II (eventuell III) eingereihten sind die leichtesten und eignen sich daher wohl auch für die Apothekerpraktikanten.

Die Vorschriften gliedern sich in folgende Teile:

1. Name des Präparates unter den verschiedenen Synonymen.
2. Chemische Formel und Molekulargewicht.
3. Benötigte Ausgangsstoffe.
4. Erforderliche Gerätschaften.
5. Zeitdauer der Ausführung.
6. Arbeitsvorschrift für die Ausführung.
7. Angabe der erzielbaren Ausbeute.
8. Eigenschaften des reinen Präparates.
9. Prüfung, Gehaltsbestimmung.
10. Chemische Vorgänge bei der Herstellung.
11. Literaturangaben.
12. Anschlußpräparate.

Hierzu wäre folgendes zu bemerken:

ad 4: Als Geräte werden nur die über das normale Arbeitsinventar eines Anfängers hinausgehenden besonders erwähnt. Hierbei bezeichne ich als normales kleines Inventar: Reagenzgläser in üblicher Größe, Bechergläser, Erlenmeyerkolben, Stehkolben bis 500 ccm Inhalt, 1 Liebigkühler, kleine und mittlere Glastrichter, einige Glasröhren und Stäbe, Stopfen, Schläuche, Brenner, Wasserbad, Dreifuß mit Drahtnetz, Stative und Klammern, 1 Thermometer, Wasserstrahlluftpumpe und Vakuumexsikkator.

ad 5: Dauer: Es soll nur ein ungefährer Anhaltspunkt gegeben werden. Als kleinste Zeiteinheit wird 1 Tag angegeben, auch wenn die Anfertigung nur 1 Stunde dauert. Stehen „3 Tage“ vermerkt, dann heißt das nicht, daß die ganze Arbeitskraft 3 Tage lang restlos beansprucht wird, sondern daß beispielsweise das Eindampfen, Kristallisieren, Dialysieren usw. längere Zeit in Anspruch nimmt. Währenddessen können natürlich noch andere Präparate in Arbeit

genommen werden. In Klammern beigefügt ist die ungefähre Arbeitszeitdauer in Vierteltagen, die alles in allem wirklich auf das Präparat zu verwenden ist. Daß diese Zahl natürlich nur einen oberflächlichen Anhaltspunkt bieten kann, versteht sich wohl von selbst.

ad 6: Arbeitsvorschrift: Nach Möglichkeit sind alle Mengenangaben zahlenmäßig angegeben. Es wird also nicht, wie es in anderen Büchern oft üblich ist, dem Praktikanten die Berechnung der Mengenverhältnisse überlassen. Ich weiß, daß manchenorts solche „Kochbuchvorschriften" deshalb abgelehnt werden, weil die Praktikanten dadurch nicht zu selbständigem Denken erzogen würden. Ich glaube aber, daß es letzten Endes nur auf den betreffenden Unterrichtenden ankommt, ob bei dem Studierenden das Interesse am präparativen Arbeiten geweckt und er veranlaßt wird, den Vorgang jeweils stöchiometrisch durchzurechnen und nicht nur schematisch sein Präparat zu kochen. Diese Rechenarbeit halte ich natürlich ebenfalls für unbedingt notwendig, und es sollte kein Präparat als erledigt gelten, wenn nicht vorher der chemische Vorgang begriffen und auf molekulare Mengenverhältnisse berechnet sowie die theoretische und praktische Ausbeute prozentual bestimmt wurde. Bei dieser Gelegenheit sollten auch Betrachtungen darüber angestellt werden, warum etwa in der betreffenden Vorschrift von den berechneten Molekularverhältnissen abgewichen worden ist (z. B. Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes) oder Stoffe zugesetzt werden, die sich an der Reaktion selbst nicht meßbar beteiligen (z. B. Katalysatoren).

Alle Vorschriften sind, soweit es sich nicht um ganz elementare Reaktionen und selbstverständliche Manipulationen handelt, im Laufe der letzten Jahre im eigenen Laboratorium durchgeprüft worden.

ad 7: Die Ausbeuteangaben stellen selbstverständlich nur Durchschnittswerte dar, die je nach Tüchtigkeit des Praktikanten über- oder unterschritten werden. Bei den aus Mineralien sowie tierischen und pflanzlichen Ausgangsstoffen hergestellten Präparaten hängt natürlich die Ausbeute außerdem noch von dem stark unterschiedlichen Material ab.

ad 8 und 9: Eigenschaften, Prüfung: Der Praktikant muß auf alle Fälle durch einfache Reaktionen die Identität und die Reinheit seines Präparates prüfen, und wenn irgend möglich, eine Gehaltsbestimmung ausführen. Hierzu sind nach Möglichkeit die im Arznei- und Ergänzungsbuch angegebenen Methoden, nötigenfalls unter sinngemäßer Abänderung, heranzuziehen.

ad 10: Der chemische Vorgang ist ganz kurz, meist nur formelmäßig, ohne lange theoretische Erörterungen wiedergegeben, um dem Dozenten oder Lehrherrn, wie schon unter 6 betont, noch Raum für die eigene Unterweisung zu lassen. Berechnungsbeispiele sind auf S. 165 angegeben.

ad 11: Literatur: Als Quellenangabe sind auch die Buchstellen genannt, an denen andere Arbeitsvorschriften für die Präparate erwähnt werden; der eigentliche Autor ist oft an der angezogenen Stelle zu erfahren, meistens aber auch nicht. Es erscheint mir deshalb wünschenswert, dem Studierenden bei Gelegenheit zu zeigen, wie man die Originalliteraturstelle im Beilstein, Richter-Stelzner, Gmelin-Kraut oder dem Chemischen Zentralblatt auffindet. Auch auf diese Weise kann dem schematischen Arbeiten vorgebeugt werden.

Die Vorschriften konnten in den seltensten Fällen einfach übernommen werden, sondern mußten nach der Durcharbeitung mehr oder weniger abgeändert werden.

Für die Reihenfolge der Präparate des anorganischen Teils war das periodische System maßgebend.

ad 12: Anschlußpräparat: Unter dieser Rubrik finden sich manchmal Vorschläge, welche Präparate zweckmäßigerweise im Anschluß daran ausgeführt werden könnten.

Zum Schlusse möchte ich meinen Dank aussprechen den vielen Fachgenossen, die mir durch Zuschriften ihr Interesse an dem Zustandekommen dieses Büchleins bekundeten und mir zum Teil auch wertvolle Beiträge lieferten. Ferner meinen zahlreichen Mitarbeitern und Assistenten, die mir seit vielen Jahren beim Sammeln und bei der Durch-, Aus- und Umarbeitung der Vorschriften geholfen haben.

Nicht zuletzt aber gilt mein Dank auch der Deutschen Apothekerschaft, die mich mit Mitteln für meine Mitarbeiter unterstützte, und dem Apothekerverlag, auf dessen Veranlassung hin die Erweiterung und Zusammenfassung der von mir in der Apothekerzeitung veröffentlichten Vorschriften in Buchform geschah.

Wenn ich endlich noch eine Bitte aussprechen dürfte, so wäre es die, mir für empfehlenswerte Abänderungen, Verbesserungen und Erweiterungen Vorschläge zu machen, die ich jederzeit dankbar annehmen und gern bei einer eventuell notwendig werdenden zweiten Auflage verwerten werde.

Auf diese Weise wird das Büchlein, wie ich hoffe, den Zweck erfüllen können, für den es geschrieben ist, nämlich bei den Fachgenossen wieder Lust und Liebe zum präparativen Arbeiten zu wecken.

Mit diesem Wunsche übergebe ich die Vorschriftensammlung der Öffentlichkeit.

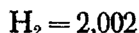
Literaturabkürzungen

(auch für den organischen Teil)

A. = *Abderhalten:* Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden
B. = *H. Beckurts:* Handbuch der praktischen Pharmazie 1887, 2 Bände
Bi. = *H. und W. Biltz:* Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie 1920
D.A.B. = Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg.
D.R.P. = Vorschrift eines Deutschen Reichspatentes
E. = *Bender-Erdmann:* I. Anleitung zur Darstellung anorganisch-chemischer Präparate 1893
II. Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate 1894
Erg.B. = Ergänzungsbuch 5. Ausg. zum D.A.B. 6.
F. = *Fischer, Emil:* Anleitung zur Darstellung organischer Präparate 1905
Fourn. = *E. Fourneau:* Heilmittel der organischen Chemie. Fr. Vieweg, Braunschweig 1927
G. = *Gattermann-Wieland:* Praktikum des organischen Chemikers 1936, 24. Aufl.
H. = *Hager:* Handbuch der pharmazeutischen Praxis. I. (1925), II. (1927)
He. = *Henle:* Anleitung für das organisch-chemische Praktikum 1921
R. = *G. Rust:* Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate 1903
Schm. = *Schmidt, Ernst:* Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, I. anorganischer Teil 1933
Schw. = *J. Schwyzer:* Die Fabrikation pharmazeutischer und technischer Produkte 1931
St. = *Steudel:* Physiologisch-chemische Präparate 1912
U. = *Ullmann:* Organisch-chemisches Praktikum 1908
V. = *Vanino:* Handbuch der präparativen Chemie, I. anorganischer (1913) und II. organischer Teil 1914
W. = *H. Wester:* Anleitung z. Darstellung phytochemischer Übungspräparate 1913
Wittstein = *G. C. Wittstein:* Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer und pharmazeutischer Präparate. München 1857
Wr. = *F. Wrede:* Chemische und physiologisch-chemische Übungen für Mediziner. Verlag Karger, Berlin 1927
M. = *Medicus:* Praktikum für Pharmazeuten 1899

1. Hydrogenium

Wasserstoff



$H_2 = 2{,}002$

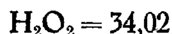
Wasserstoffgas wird am einfachsten aus Zinkstangen und verdünnter Schwefelsäure im Kippschen Apparat entwickelt und mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und getrocknet.

Zur Herstellung von 22,4 l H_2 (0°, 760 mm) sind theoretisch 65,4 g Zink und 1 l etwa 10%ige Schwefelsäure notwendig.

Farbloses Gas, das mit Luft sehr explosive Gemische (Knallgas!) gibt; daher ist beim Arbeiten mit Wasserstoff stets dafür zu sorgen, daß die Luft aus der Apparatur durch Wasserstoff vollständig verdrängt ist.

2. Hydrogenium peroxydatum solutum

Wasserstoffsuperoxydlösung



$H_2O_2 = 34{,}02$

Ausgangsstoffe:

30 g Bariumperoxydhydrat (Präp. 96 II. Methode),
18 g konz. Schwefelsäure,
Barytwasser.

Geräte: —.

Dauer: Einige Tage (½).

Ausführung: Man trägt etwa 30 g des selbsthergestellten, feingepulverten Bariumperoxydhydrats nach und nach in eine Mischung von 18 g konz. Schwefelsäure und 180 ccm Wasser, die durch eine Eis-Kochsalzmischung stark gekühlt ist ein, bis die Mischung nur noch schwach sauer reagiert. Man läßt absetzen, filtriert und neutralisiert die immer eiskalt gehaltene Lösung genau durch einige Tropfen Barytwasser, so daß sich in der Lösung weder $Ba^{\cdot\cdot}$ noch SO_4'' nachweisen läßt. Letzterer Nachweis geschieht durch die Kapillarmethode: Man entnimmt dem rasch sich klärenden Flüssigkeitsrand durch Eintauchen eines Kapillarröhrchens kleine Proben,

bläst diese auf ein Uhrglas aus und prüft, nachdem man das Uhrglas auf eine schwarze Unterlage gestellt hat, mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure bzw. $BaCl_2$-Lösung. Dann wird neuerdings filtriert und die Flüssigkeit in einer flachen Schale in einen großen Schwefelsäureexsikkator gestellt. Man läßt bis auf etwa 100 ccm abdunsten und bestimmt den H_2O_2-Gehalt nach dem DAB. 6, S. 353.

Ausbeute: Ist die Umsetzung richtig verlaufen und gut durchgeführt worden, so wird man 100 g etwa 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung erhalten.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 353.

Vorgang: $BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$

Literatur: V. I, 10.

Anschlußpräparate: Natriumperborat 24,
Magnesiumperoxyd 70,
Zinkperoxyd 101,
Bariumsuperoxydhydrat 96.

3. Hydrogenium sulfuratum

Schwefelwasserstoff

$H_2S = 34{,}08$

Ausführung: Wird am zweckmäßigsten aus groben Stücken Schwefeleisen (Präp. 212) und verdünnter Schwefelsäure im Kippschen Apparat hergestellt. Das Schwefelwasserstoffgas wird vor der Verwendung durch eine Gaswaschflasche mit Wasser geleitet. Zur Entwicklung von 22,4 l = 34 g H_2S (0°, 760 mm) sind theoretisch 88 g Schwefeleisen und 1 l 10%ige Schwefelsäure notwendig.

Eigenschaften: Farbloses, unangenehm riechendes, giftiges Gas. 1 l Wasser löst bei 0° 4,37 l, bei 15° 3,23 l H_2S. Es verhält sich wie eine zweibasische Säure.

4. Darstellung von reinem Schwefelwasserstoff für toxikologische Analysen

Das wie oben hergestellte H_2S-Gas enthält stets etwas Arsenwasserstoff. Zur Reinigung leitet man das Gas durch ein etwa 30 cm langes Glasrohr, in dem sich schichtweise zwischen Glaswolle verteilt etwa 2—3 g grob zerriebenes Jod befinden; zum Schluß wird noch zur Entfernung des gebildeten Jodwasserstoffs durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet.

5. Aqua hydrosulfurata

Schwefelwasserstoffwasser

Gewaschener Schwefelwasserstoff wird bis zur Sättigung in ausgekochtes, unter Luftabschluß abgekühltes, destilliertes Wasser eingeleitet.

Man prüft von Zeit zu Zeit auf eingetretene Sättigung, indem man die Flasche mit der Hand verschließt und umschüttelt; solange die Lösung noch nicht gesättigt ist, wird die Hand angezogen, andernfalls abgestoßen.

Das Schwefelwasserstoffwasser muß in gut gefüllten Flaschen mit paraffiniertem Kork oder Glasstöpsel kühl und dunkel aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Farblose, nach H_2S riechende Flüssigkeit, Gehalt etwa 0,4—0,5% H_2S.

I. Gruppe: Lithium, Natrium, Kalium

6. Lithium bromatum

Lithiumbromid

$LiBr = 87$

Ausgangsstoffe:

11,5 g Lithiumkarbonat,
100 g Bromwasserstoffsäure (25%ig; Präp. 191).

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man rührt in einem Becherglase (250) das Lithiumkarbonat mit etwa 30 ccm Wasser an und fügt allmählich unter Umrühren, zum Schluß unter Erwärmen, die Bromwasserstoffsäure hinzu. Die Lösung muß nach dem Austreiben der Kohlensäure durch Erwärmen gegen Lackmuspapier schwach sauer reagieren, andernfalls setzt man noch Karbonat oder Säure zu. Man filtriert in eine Porzellanschale, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und trocknet vollends durch halbstündiges Erhitzen auf 120°.

Ausbeute: Etwa 27 g.

Eigenschaften: Weißes, an der Luft leicht zerfließliches Kristallpulver, Geschmack salzig, schwach bitterlich. Löslich in 0,6 T. H_2O, leicht in Weingeist, auch in Äther-Weingeist. Wäßrige Lösung ist neutral.

Vorgang: $Li_2CO_3 + 2\,HBr = 2\,LiBr + H_2O + CO_2$

Literatur: H. II, 92.

7. Lithium chloratum

Lithiumchlorid

$LiCl = 42,5$

Ausgangsstoffe: etwa 20 g Lithiumkarbonat,
etwa 80 g Salzsäure (25%ig).

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man rührt in einem Becherglase (250) 20 g Lithiumkarbonat mit etwa 60 ccm Wasser an und gibt allmählich in kleinen Mengen die Salzsäure hinzu. Die durch Erwärmen von der Kohlensäure befreite Flüssigkeit wird je nachdem mit kleinen Mengen Lithiumkarbonat oder Salzsäure neutralisiert. Sie darf zum Schluß schwach sauer, nicht aber alkalisch reagieren. Man filtriert in eine Porzellanschale, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und erhitzt zur vollständigen Trocknung noch 1 Std. auf 105°. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird sofort in ein gutschließendes Stöpselglas gefüllt.

Ausbeute: 23 g.

Eigenschaften: Farblose, würfelförmige oktaedrische Kristalle oder weißes kristallinisches Pulver, an der Luft zerfließlich, in H_2O, Weingeist und Äther-Weingeist leicht löslich.

Vorgang: $Li_2CO_3 + 2HCl = 2LiCl + H_2O + CO_2$

Literatur: H. II, 94.

8. Lithium jodatum

Lithiumjodid

$LiJ = 134$

Ausgangsstoffe: 10 g Eisenpulver oder kleine Nägel,
32 g Jod,
etwa 10 g Lithiumkarbonat.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: In gleicher Weise wie Kaliumjodid (Präp. 47), nur wird die Eisenjodürlösung in eine Suspension von 10 g Lithiumkarbonat in 250 ccm Wasser eingetragen, da sich dieses nur 1:80 löst.

Ausbeute: 30—32 g.

Eigenschaften: Weißes, kristallines Pulver, das sich an der Luft gelblich färbt und zerfließt, Geschmack bitterlich salzig. Sehr leicht löslich in H_2O und Alkohol.

Vorgang: Siehe Präp. 47.

Literatur: H. II, 95; B. II, 164.

9. Natriumamalgam

Ausgangsstoffe: Quecksilber,
Natrium.

Geräte: Porzellanmörser 15 cm Durchmesser mit Pistill.

Dauer: 1/4 Stunde.

Ausführung: Man bringt das trockene Quecksilber in einen auf dem Wasserbade angewärmten Porzellanmörser und trägt die abgewogene Menge sorgfältig mit Filtrierpapier abgetrocknetes, zerschnittenes Natriummetall in kleinen Anteilen ein. Man umwickelt die Hand mit einem Tuche, setzt eine Schutzbrille auf und verrührt (unter dem Abzuge!) mit dem Pistill jedes zugegebene Stückchen Natrium mit dem Quecksilber. Bald tritt unter Aufzischen und oft unter Feuererscheinung die Reaktion ein. Bei einem Gehalt von 1% Na ist das Amalgam dickflüssig, bei 1,25% breiartig, bei höherem Gehalt kristallinisch fest. Das höherprozentige Amalgam wird, sobald es fest geworden ist, schnell grob zerrieben und in einem gut schließenden, mit Vaselin abgedichteten Stöpselglas aufgehoben.

10. Natrium-Ammonium phosphoricum

Phosphorsalz, Natrium-Ammoniumphosphat


$NaNH_4 \cdot HPO_4 \cdot 4\,H_2O = 209{,}13$

Ausgangsstoffe:

60 g kristallis., sekundäres Natriumphosphat (DAB. 6),
10 g Ammoniumchlorid.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das Natriumphosphat wird zusammen mit dem Ammonchlorid und 20 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erhitzen ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und durch Umkristallisieren aus möglichst wenig (15—20 ccm), etwas Ammoniak enthaltendem Wasser gereinigt.

Ausbeute: Etwa 35 g.

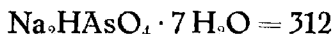
Eigenschaften: Farblose, monokline Kristalle, in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, gibt Ammoniak und Wasser ab und wird zu einem farblosen Glase.


Vorgang: $Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaNH_4 \cdot HPO_4 + NaCl$

Literatur: V. I, 280; B. I, 146.

11. Natrium arsenicum

Natriumarsenat, arsensaures Natrium



$Na_2HAsO_4 \cdot 7\,H_2O = 312$

Ausgangsstoffe: 29,0 g Arsentrioxyd,
25,0 g Natriumnitrat,
37,5 g Natriumkarbonat.

Geräte: Hessischer Tiegel (100), kleine Saugflasche und Nutsche.

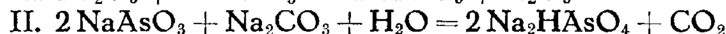
Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Das Natriumnitrat wird mit dem feingepulverten Arsentrioxyd gut gemischt und unter dem Abzug in einem hessischen Tiegel so lange auf dunkle Rotglut erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die erkaltete Schmelze, die aus Natriummetarsenat, $NaAsO_3$ besteht, wird in der 6—7fachen Menge siedenden Wassers gelöst, die Lösung unter Erhitzen mit einer Lösung von 37,5 g krist. Natriumkarbonat in 75 ccm Wasser versetzt (bis zur alkalischen Reaktion) und bis auf 18—25° abgekühlt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser abgespült und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Mutterlauge kann weiter zur Kristallisation eingedampft werden, nachdem sie nötigenfalls noch mit Na_2CO_3 bis zur alkalischen Reaktion versetzt wurde.

Ausbeute: 50—60 g.

Eigenschaften: Farblose Prismen, löslich in 5 T. H_2O, in 55 T. Weingeist. Die wäßrige Lösung bläut Lackmuspapier schwach. Es enthält 40,4% H_2O und 36,8% Arsensäure (As_2O_5).

Vorgang: I. $As_2O_3 + 2\,NaNO_3 = 2\,NaAsO_3 + N_2O_3$



II. $2\,NaAsO_3 + Na_2CO_3 + H_2O = 2\,Na_2HAsO_4 + CO_2$

Literatur: H. I, 564.

12. Natrium bicarbonatum purissimum

Reinstes Natriumbikarbonat



$NaHCO_3 = 84{,}01$

Ausgangsstoffe: 100 g Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$).

Geräte: Kohlensäure-Kipp, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine gesättigte Lösung von 100 g Natriumkarbonat in 150 ccm Wasser. Zu dem Zwecke bringt man die Lösung in eine mit einem einfach durchbohrten Stopfen und Einleitungsrohr versehene dickwandige Flasche, die nach dem Vertreiben der Luft durch CO_2 gut verschlossen und während des Einleitens kräftig geschüttelt wird. Die

Adsorption ist in etwa 1—2 Stunden beendet. Das ausgeschiedene Bikarbonat wird abgesaugt, zunächst mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, und schließlich im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 40—50 g.

Vorgang: $Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2\,NaHCO_3$

Prüfung: DAB. 6, S. 443, 446.

Bemerkung: Das Bikarbonat eignet sich zur Herstellung des in der Maßanalyse als Urtitersubstanz dienenden Natriumkarbonats (Präp. 15).

Literatur: H. II, 209.

13. Natrium bisulfurosum

Natriumbisulfit, saures schwefligsaures Natrium, doppelschwefligsaures Natrium

$NaHSO_3 = 104$

Ausgangsstoff: 80 g Natriumkarbonat krist.
Schwefeldioxyd (Präp. 181).

Geräte: SO_2-Entwicklungsapparat (Präp. 181), kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man sättigt eine 40—50° warme Lösung von 80 g Soda in 160 ccm Wasser mit Schwefeldioxyd. Beim Erkalten kristallisiert das Bisulfit in kleinen glänzenden Prismen aus.

Ausbeute: Etwa 50 g.

Eigenschaften: Prismatische Kristalle, die sich an der Luft allmählich zu Na_2SO_4 oxydieren. Die wässerige Lösung reagiert sauer und riecht nach SO_2. Leicht löslich in Wasser.

Vorgang: $Na_2CO_3 + 2\,SO_2 + H_2O = 2\,NaHSO_3 + CO_2$

Literatur: H. II, 239.

14. Natrium bromatum

Natriumbromid

$NaBr = 102{,}8$

Entsprechend der Darstellung von Kaliumbromid (Präp. 37) aus Natronlauge und Brom oder aus der bei Camphora monobromata (Organ. Teil) erhaltenen Bromwasserstoffsäure durch Neutralisation mit Natriumkarbonat und Eindampfen der Lösung. Das solcherart erhaltene noch kristallwasserhaltige Salz wird dann durch stärkeres Erhitzen entwässert.

Dauer: 1 Tag (½).

Eigenschaften: Es kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinen Säulen mit 2 Mol. H_2O. Nach dem DAB. ist das wasserfreie Salz offizinell, das sich bei 15° in etwa 1,2 T., bei 100° in etwa 0,8 T. H_2O löst. In Alkohol löslich 1:5.

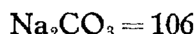
Prüfung und Gehaltsbestimmung: DAB. 6, S. 444.

Vorgang, Ausbeute: Siehe Präp. 37.

Literatur: B. II, 266; Schm. I, 557.

15. Natrium carbonicum purissimum

Reinstes Natriumkarbonat


$Na_2CO_3 = 106$

Ausgangsstoff: Reinstes Natriumbikarbonat (Präp. 12).

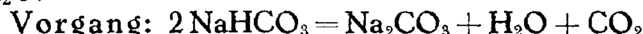
Geräte: Porzellantiegel, Eisentiegel, etwas größer als der Porzellantiegel.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Das nach Vorschrift Nr. 12 dargestellte Natriumbikarbonat eignet sich infolge seiner Reinheit sehr gut zur Herstellung des als Urtitersubstanz in der Azidimetrie gebräuchlichen Natriumkarbonats. Es wird zu diesem Zwecke in einem geräumigen neuen Porzellantiegel, den man in einen Eisentiegel einsetzt (als Luftbad) ½—1 Stunde mit freier Flamme auf etwa 350—400° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zerrieben und im Exsikkator erkalten gelassen.

Ausbeute: Aus 20 g Bikarbonat etwa 12 g Karbonat.

Eigenschaften: Feines, lockeres, weißes Pulver, leicht löslich in H_2O.


Vorgang: $2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$

Literatur: —.

16. Natrium chloratum

Natriumchlorid (pro analysi), reinstes Kochsalz


$NaCl = 58{,}46$

Ausgangsstoffe: 100 g reines Kochsalz,
100 g rauchende Salzsäure,
Salzsäuregas (Präp. 189).

Geräte: Saugflasche 250—500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man stellt sich eine gesättigte Kochsalzlösung her, indem man 100 g feines Kochsalz in der Kälte längere Zeit mit

knapp 300 ccm Wasser schüttelt und dann die Lösung in ein Becherglas filtriert. In diese Kochsalzlösung leitet man bis zur Sättigung einen langsamen Strom Salzsäuregas, der, wie beim Präp. 189 angegeben, entwickelt wird. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung von fein kristallisiertem Natriumchlorid. Entsteht nach einigen Stunden keine weitere Ausscheidung mehr, so wird abgenutscht. Man nehme ein gehärtetes Filter. Nach Abstellen der Pumpe wird das Salz auf der Nutsche mit 25 bis 50 ccm konz. reiner Salzsäure gedeckt und abgesaugt; dieses Auswaschen wird dreimal wiederholt. Das Salz wird dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade getrocknet und 2 Stunden im Trockenschrank auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten im Exsikkator ist das Salz analysenrein und als Urtitersubstanz in der Maßanalyse zu gebrauchen.

Ausbeute: 75—90 g.

Eigenschaften: Farbloses, feinkristallines, nicht feuchtwerdendes Salz, löslich in 2,9 T. H_2O, in kaltem nahezu ebenso leicht löslich wie in heißem H_2O.

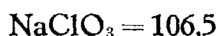
Prüfung: DAB. 6, S. 548.

Vorgang: Durch Einleiten von HCl-Gas werden die Cl-Ionen in der gesättigten NaCl-Lösung vermehrt und dadurch das Löslichkeitsprodukt überschritten, wodurch sich nach dem Massenwirkungsgesetz Kochsalz ausscheidet.

Literatur: H. II, 217; Schm. I, 552; DAB. 6, 784.

17. Natrium chloricum

Natriumchlorat, chlorsaures Natrium



$NaClO_3 = 106,5$

Ausgangsstoffe: 35,0 g Weinsäure,
36,6 g Natriumkarbonat krist.,
32,0 g Kaliumchlorat ($KClO_3$).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/4).

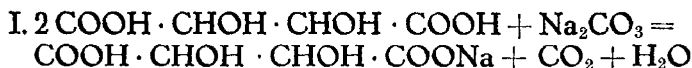
Ausführung: Man mischt eine Lösung von 35 g Weinsäure in 35 ccm Wasser mit einer Lösung von 36,6 g Natriumkarbonat in 40 ccm heißem Wasser. Diese Lösung von Natriumbitartrat wird noch heiß mit einer heißen Lösung von 32 g Kali chloricum in 100 ccm Wasser versetzt und 24 Stunden beiseite gestellt. Man filtriert dann das ausgeschiedene Kaliumbitartrat ab, dampft das Filtrat zur Trockne, löst den Salzrückstand in möglichst wenig (ca. 20 ccm) kaltem Wasser, filtriert und läßt die Lösung im Exsikkator zur Kristallisation stehen. Bei der Auflösung ist auf das noch vor-

handende schwerer lösliche Kaliumbitartrat zu achten und dieses nicht durch übermäßigen Wasserzusatz in Lösung zu bringen.

Ausbeute: Etwa 20 g.

Eigenschaften: Farblose, tetraedrische Kristalle, luftbeständig. Löslich in 1 T. kaltem oder 4,5 T. siedendem H_2O, in 100 T. kaltem oder in 40 T. siedendem 90%igem Alkohol. Lösungen sind neutral.

Vorgang:



I. $2\,COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH + Na_2CO_3 =$
$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COONa + CO_2 + H_2O$

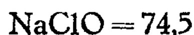


II. $COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COONa + KClO_3 =$
$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOK + NaClO_3$

Literatur: H. II, 219.

18. Natrium hypochlorosum

Natriumhypochlorit



$NaClO = 74,5$

Liquor Natrii hypochlorosi

Ausgangsstoff: I. 20 g Natriumhydroxyd,
Chlorgas (Präp. 187).
II. 20 g Chlorkalk,
25 g krist. Natriumkarbonat.

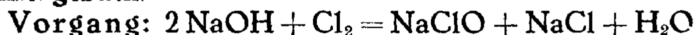
Geräte: Zu I. Chlorentwicklungsapparat,
zu II. Porzellanmörser, Literflasche.

Dauer: 1 Tag (1/2, bei II: 1/4).

Ausführung: I. Durch Einleiten von Chlorgas in die Natronlauge. Hierbei ist zu beachten, daß unbedingt ein Überschuß von Lauge verbleiben muß, da beim geringsten Überschuß von Chlor eine rasch verlaufende katalytische Zersetzung eintritt. Man verfährt daher folgendermaßen:

Man löst 20 g Natriumhydroxyd in einem 500-ccm-Erlenmeyer in 200 ccm Wasser, stellt das Gewicht auf Dezigramme fest und leitet in der Kälte so lange Chlorgas, das man durch eine Waschflasche mit wenig Wasser wäscht, ein, bis das Gewicht um 15 bis 16 g zugenommen hat. Zur vollständigen Umsetzung wären 35,5 : 2 = 17,75 g erforderlich. Die Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser wie unten angegeben auf den Chlorgehalt geprüft.

Eigenschaften: Klare, farblose Flüssigkeit mit schwachem Chlorgeruch.



Vorgang: $2\,NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$

II. 20 g Chlorkalk mit 25 % wirksamem Chlor werden in einem Mörser mit 100 ccm kaltem Wasser angerieben und mit einer ebenfalls kalten Lösung von 25 g kristallisiertem Natriumkarbonat in 500 ccm Wasser vermischt. Nach dem Absetzen wird die klare Flüssigkeit abgehebert und filtriert.

Ausbeute: Wässerige Flüssigkeit mit etwa 0,8 % wirksamem Chlor.

Eigenschaften: Klare, farblose oder schwach grünlichgelbe Flüssigkeit von schwachem Chlorgeruch, die rotes Lackmuspapier erst bläut, dann entfärbt. Auf Zusatz von Säuren entwickelt sich Chlor.

Vorgang: $Ca(OCl)_2 + Na_2CO_3 = CaCl_2 + 2\,NaClO$

Gehaltsbestimmung: 20 ccm der Lösung II werden zu einer Lösung von 1,5 g KJ in 20 ccm H_2O gegeben, die Mischung mit 20 bis 30 Tropfen HCl versetzt und mit n/10 Natriumthiosulfat titriert (Stärkelösung als Indikator). Bei 0,5 % Cl müssen 28 ccm Thiosulfatlösung verbraucht werden. 1 ccm n/10 Thiosulfatlösung = 3,55 mg Cl.

Literatur: H. II, 223.

19. Natrium hypophosphorosum

Natriumhypophosphit

$NaH_2PO_2 \cdot H_2O = 106{,}1$

Ausgangsstoffe:

25 g Kalziumhypophosphit (Präp. 46),
42 g Natriumkarbonat krist. ($Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$).

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 25 g Kalziumhypophosphit werden in 150 ccm Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und mit einer heißen Lösung von 42 g krist. Soda in 100 ccm Wasser unter Umrühren gefällt, nochmals kurz aufgekocht, dekantiert, filtriert und Rückstand mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird auf Karbonatfreiheit durch einige Tropfen Kalziumhypophosphitlösung geprüft. Entsteht noch ein Niederschlag, so muß bis zur vollständigen Ausfällung noch hiervon zugesetzt werden. Ebensowenig darf aber durch Sodalösung im Filtrat ein Niederschlag entstehen. Entsteht weder durch Kalziumhypophosphit noch durch Natriumkarbonat ein Niederschlag, so wird das Filtrat zur Trockne eingedampft und der kristalline Rückstand auf Ton im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 25—28 g.

Eigenschaften: Farblose, undeutliche Kristalle, die beim Erhitzen auf dem Pt-Blech oder im Reagenzglase mit lebhafter

Flamme detonieren, daher darf eine Lösung nicht auf dem Drahtnetze eingedampft werden. Kristalle sind an der Luft zerfließlich.

Vorgang: $Ca(H_2PO_2)_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaH_2PO_2 + CaCO_3$

Literatur: V. I, 277.

20. Natrium jodatum

Natriumjodid

$NaJ = 150{,}0$

Entsprechend der Darstellung von Kaliumjodid aus 40 g Jod über das Eisenjodürjodid (Präp. 47) mittels 45 g krist. Natriumkarbonat anstatt Kaliumbikarbonat. Auflösen von Jod in heißer Natronlauge, Eintrocknen und Glühen mit Kohle, eine Methode, die beim Jodkali anwendbar ist, führt beim Jodnatrium nicht ohne Jodverlust zu einem reinen Produkt. Das kristallisierte wasserhaltige Jodnatrium muß noch durch Erhitzen entwässert werden, um DAB.-Ware zu bekommen.

Dauer: 2—3 Tage (½).

Eigenschaften: Es kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. H_2O in farblosen monoklinen Kristallen. Es zieht an der Luft Feuchtigkeit an und erleidet unter Abscheidung von Jod eine teilweise Zersetzung. Löslich in 0,6 T. H_2O und in 3 T. Alkohol (90—91 %).

Prüfung: DAB. 6, S. 450.

Literatur: B. II, 272; Schm. I, 559.

21. Natriumkobaltinitrit

$Na_3[Co(NO_2)_6] = 404{,}0$

Ausgangsstoffe: 75 g Natriumnitrit (Präp. 23),
25 g Kobaltonitrat,
12,5 ccm Eisessig + 12,5 ccm Wasser,
etwa 350 ccm Alkohol (96%) (vergällt),
etwas Äther.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Eine in einem 250-ccm-Erlenmeyer befindliche auf etwa 60° abgekühlte Lösung von 25 g Kobaltonitrat in 75 ccm Wasser wird mit 75 g Natriumnitrat versetzt. Die Mischung wird, gleichgültig ob sich alles gelöst hat, bei etwa 40° portionsweise unter häufigem Umschütteln mit 25 ccm 50%iger Essigsäure vermischt und durch halbstündiges Durchsaugen von Luft oxydiert. Zu diesem

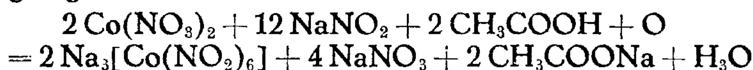
Zwecke setzt man auf den Kolben einen doppeltdurchbohrten Korken und führt durch die eine Bohrung ein Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens und durch die andere Bohrung ein eben in den Kolben reichendes Rohr. An diesem letzteren wird mit der Saugpumpe gesaugt. Am nächsten Tage wird der aus Natrium- und Kaliumkobaltinitrit bestehende Niederschlag abgesaugt, mit 25 ccm Wasser von 70—80° angerührt und nach etwa 10 Minuten wieder abgesaugt. Die vereinigten klaren Filtrate werden durch Einspritzen von 175 ccm 96%igem Alkohol (Spritzflasche!) unter Umrühren gefällt, und der nach 2 Stunden abgesaugte Niederschlag zweimal mit je 12,5 ccm Alkohol nachgewaschen.

Man reinigt das Rohprodukt durch Kristallisation, indem man je 10 g in 15 ccm Wasser kalt löst. Die geringen, nicht gelösten Reste werden abgesogen und die klaren Filtrate mit je 35—40 ccm einer Mischung von Alkohol und etwa 0,25 g wasserfreier Essigsäure wie oben ausgespritzt. Wenn ein weiterer Alkoholzusatz noch etwas ausfällt, verwendet man etwas mehr Alkohol. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Alkohol und Äther gewaschen und bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Ausbeute: Etwa 20 g.

Eigenschaften: Gelbes kristallines Pulver, leicht löslich in Wasser, trocken unbegrenzt haltbar; gutes Reagenz auf Kaliumsalze.

Vorgang:



$$2\,Co(NO_3)_2 + 12\,NaNO_2 + 2\,CH_3COOH + O$$
$$= 2\,Na_3[Co(NO_2)_6] + 4\,NaNO_3 + 2\,CH_3COONa + H_3O$$

Literatur: Bi. 144.

22. Natrium nitroprussicum

Nitroprussidnatrium



$$Fe(CN)_5(NO) \cdot Na_2 \cdot 2\,H_2O = 298$$

Ausgangsstoffe: 100 g Ferrocyankalium,
320 g Salpetersäure (25%ig),
1 Liter Weingeist (vergällt).

Geräte: Destillationskolben 1000, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Einige Tage (½).

Ausführung: Das Ferrocyankali wird fein gepulvert und in einem Becherglase (500) mit der Salpetersäure 1—1½ Stunde bei 40° digeriert, bis die Reaktion beendet ist. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man, indem man einige Tropfen der bräunlichen Lösung in einem Reagenzglas mit einer frischen Ferrosulfatlösung

versetzt. Es soll kein blauer Niederschlag mehr entstehen, sondern ein solcher von dunkelgrüner Farbe mit einem Stich ins Bläuliche. Ist die Reaktion vollendet, so läßt man das Gemisch 1—2 Tage stehen. Dann neutralisiert man genau mit Natriumkarbonatlösung (1+2) (Lackmuspapier!), wobei ein Überschuß sorgfältig zu vermeiden ist, da er das Nitroprussidnatrium wieder zerstören würde. Die neutralisierte Lösung wird zum Sieden erhitzt und filtriert. Die klare Lösung wird rasch über freier Flamme auf etwa 170 ccm eingedampft. Man läßt erkalten und versetzt mit etwa 1 Liter Weingeist, wodurch das bei der Reaktion entstehende Kaliumnitrat abgeschieden wird. Man saugt ab und destilliert den Alkohol schnell ab, da auch dieser stark zersetzend wirkt. Aus der eingeengten dunkelroten wässerigen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten schöne Kristalle ab, die abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen werden. Man trocknet zwischen Filtrierpapier. Mutterlauge kann noch etwas weiter eingeengt werden.

Ausbeute: Stark wechselnd.

Eigenschaften: Rubinrote rhombische Kristalle, löslich in 2,5 T. H_2O, leicht löslich in Alkohol.

Vorgang: Durch die Einwirkung der HNO_3 wird das Ferrosalz zunächst in Ferrisalz übergeführt. Es entweicht Zyan, Blausäure, Kohlensäure und Stickstoff und es bildet sich schließlich das Nitroprussidnatrium. Vorsicht! Unter dem Abzug arbeiten!

Literatur: R. 34; H. II, 230.

23. Natrium nitrosum

Natriumnitrit



$NaNO_2 = 69$

Ausgangsstoffe: 85 g Natriumnitrat,
207 g Blei, in kleine Stücke zerschnitten,
etwas Alkohol.

Geräte: Eiserne Abdampfschale, etwa 15 cm Durchmesser, mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man verfährt sinngemäß in gleicher Weise wie bei Kaliumnitrit (Präp. 49) angegeben. Zu beachten ist, daß das $NaNO_2$ leichter löslich ist als das KNO_2. Das $NaNO_2$ wird zum Schluß mit Alkohol nachgewaschen.

Ausbeute: 40—50 g.

Vorgang: Siehe Präp. 49.

Eigenschaften: Weiße oder schwach gelblich gefärbte, an der Luft feuchtwerdende Kristallmassen. Löslich in 1,5 T. H_2O, schwer-

löslich in Weingeist. Wäßrige Lösung bläut Lackmuspapier schwach. Handelsware ist etwa 96%ig.

Prüfung: DAB. 6, S. 455.

Literatur: Bi. 117.

24. Natrium perboricum

Natriumperborat


$NaBO_3 \cdot 4\,H_2O = 153{,}8$

Ausgangsstoffe: 30 g Borax,
6 g Natriumhydroxyd,
180 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (3%ig).

Geräte: —.

Dauer: 2 Tage (1/1).

Ausführung: Man löst den Borax und das Natronhydrat in 100 ccm Wasser, filtriert nötigenfalls und setzt die Wasserstoffsuperoxydlösung zu. Nach einiger Zeit scheiden sich in der Kälte kleine schwer lösliche Kristalle von Natriumperborat aus, die nach 24 Stunden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther nachgewaschen werden.

Ausbeute: 20—23 g.

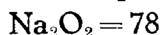
Eigenschaften: Schwer lösliche, farblose Kristalle, die trocken unbegrenzt haltbar sind. Die wäßrige Lösung gibt nur bei längerem Stehen Sauerstoff ab, beim Kochen erfolgt lebhafte O_2-Entwicklung.


Vorgang: $Na_2B_4O_7 + 2\,NaOH + 4\,H_2O_2 = 4\,NaBO_3 + 5\,H_2O$

Literatur: V. I, 286.

25. Natrium peroxydatum

Natriumsuperoxyd


$Na_2O_2 = 78$

Ausgangsstoffe: 2—3 g metallisches Natrium.

Geräte: Kurzer Verbrennungsofen, 4 Gaswaschflaschen, Verbrennungsrohr 30 cm lang und zirka 2 cm weit.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Ein mit einer Wasserstrahlpumpe angesaugter, einmal mit konz. Kalilauge, zweimal mit konz. Schwefelsäure gewaschener Luftstrom tritt durch ein Glasrohr in ein etwa 30 cm langes, möglichst weites Verbrennungsrohr, das auf einem Reihenbrenner mit Asbestdach liegt. Das andere Ende des Verbrennungsrohres ist ausgezogen (oder zur Not mit einem mittels Asbestpapier und Wasserglas eingesetztem Rohr versehen) und zum Zurück-

halten von Natriumperoxydstaub mit einem Luftfilter verbunden, das aus einer 30 cm langen, 3 cm weiten Glasröhre, die locker mit Watte oder Asbestpapierflocken gefüllt ist, besteht. Zwischen Luftfilter und Saugflasche ist eine Wasser enthaltende Waschflasche eingeschaltet. In das Verbrennungsrohr wird ein etwa 16 cm langes, möglichst tiefes Schiffchen, das man sich aus einem Stück dünnem Aluminiumblech herstellt, eingesetzt. Das Schiffchen wird mit 2—3 g Natrium beschickt. Da beim Versuche das Na dem Luftstrome entgegenzufließen strebt, stelle man das Verbrennungsrohr etwas schief, so daß das Gaseintrittsende höher als das andere Ende steht.

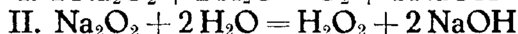
Man erhitzt das Na über seinen Schmelzpunkt und saugt die Luft an, wobei das Metall bei etwa 300° Feuer fängt. Dann verkleinert man die Flamme des Reihenbrenners, da von nun an die Umsetzung fast ohne äußere Wärmezufuhr verläuft. Man saugt einen kräftigen Luftstrom durch, bis das Erglühen nachläßt.

Das Superoxyd wird aus dem Rohr herausgekratzt und sofort in ein dicht schließendes Gefäß gebracht.

Ausbeute: 4—5 g.

Eigenschaften: Hellgelbliches Pulver, das vor Feuchtigkeit geschützt werden muß. In H_2O löst es sich unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von H_2O_2:


I. $2\,Na_2O_2 + 2\,H_2O = O_2 + 4\,NaOH$


II. $Na_2O_2 + 2\,H_2O = H_2O_2 + 2\,NaOH$

Mit verdünnten Säuren liefert es H_2O_2, das durch die Überchromsäurereaktion nachgewiesen werden kann.

Gehaltsbestimmung: 0,1—0,2 g sind in einem Jodzahlkolben durch Übergießen mit 25 ccm gesättigtem Barytwasser in BaO_2 zu verwandeln; dieser Mischung werden nach 10 Minuten 1—2 g KJ und schließlich HCl bis zur sauren Reaktion zugegeben. Nach ½stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Jod mit n/10 Natriumthiosulfatlösung titriert.

1 ccm = 0,0039 g Na_2O_2.

Vorgang: $2\,Na + O_2 = Na_2O_2$

Literatur: Bi. 97.

26. Natrium phosphoricum

Sekundäres Natriumphosphat, Dinatrium orthophosphat


$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O = 358,24$

Ausgangsstoffe: 200 g Phosphorsäure, DAB. 6 (25%ig),
140—150 g krist. Natriumkarbonat.

Geräte: Porzellanschale 1000, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man versetzt in einer Porzellanschale 200 g offizin. Phosphorsäure so lange in kleinen Anteilen mit der Soda, als noch ein Aufbrausen erfolgt (theoretisch sind hierzu 140 g Karbonat erforderlich), filtriert nötigenfalls und dampft zur Kristallisation ein. Die Lösung muß schwach alkalisch reagieren. Die letzte Kristallisation wird verworfen. Das Salz muß zwischen Filtrierpapier schnell an der Luft getrocknet werden, beim längeren Liegen verliert es Kristallwasser und verwittert.

Ausbeute: 150—160 g.

Eigenschaften: Farblose, durchscheinende, an trockner Luft verwitternde Kristalle von schwach salzigem Geschmack, die bei 40° in ihrem Kristallwasser schmelzen. Löslich in etwa 6 T. H_2O. Die Lösung bläut Lackmuspapier und wird durch Phenolphthaleinlösung gerötet.

Prüfung: DAB. 6, S. 458.

Vorgang: $H_3PO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2$

Ein Umschlag gegenüber Lackmuspapier ist zu bemerken, wenn 2 H-Atome der H_3PO_4 durch Na ersetzt sind. Na_2HPO_4 reagiert schwach alkalisch, da es mit H_2O eine hydrolytische Spaltung erleidet.

Literatur: H. II, 213.

Anschlußpräparat: Natriumpyrophosphat 27,
Zinkphosphat 102.

27. Natrium pyrophosphoricum

Natrium pyrophosphat, pyrophosphorsaures Natrium



$Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O = 446$

Ausgangsstoffe:

50 g Natriumphosphat, sekund. ($Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$) (Präp. 26).

Geräte: Großer Tiegel, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man erwärmt das Dinatriumphosphat in einer Porzellanschale zur Befreiung von Kristallwasser und bringt es dann portionsweise in einen Porzellantiegel, besser in eine Platinschale, und erhitzt auf 250° oder höher bis zur schwachen Rotglut, solange noch Wasserdämpfe entweichen und bis eine Probe des Rückstandes mit $AgNO_3$ einen nicht mehr gelben, sondern vollständig weißen Niederschlag gibt. Der erkaltete Rückstand wird in 50—60 ccm heißem Wasser gelöst, filtriert und zur Kristallisation beiseitegestellt. Nachwaschen mit wenig kaltem Wasser.

Ausbeute: 25—28 g.

Eigenschaften: Luftbeständige, rhombische Säulen, die bei gelinder Wärme ihr Kristallwasser (40,36%) verlieren, in der Hitze zu einem durchsichtigen Glase schmelzen und beim Abkühlen wieder zu einer durchsichtigen kristallinen Masse erstarren. 100 T. H_2O von 10° lösen 6,8, von 100° 93 T. kristallines Salz. Mit neutralem $AgNO_3$ gibt die wäßrige Lösung einen weißen Niederschlag von $Ag_1P_2O_7$ und eine neutral reagierende Flüssigkeit. In salpetersaurer Lösung entsteht kein Niederschlag, da sich das Silberpyrophosphat darin löst.

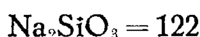
Vorgang: $2\,Na_2HPO_4 - H_2O = Na_4P_2O_7$

Literatur: B. II, 275.

Anschlußpräparat: Eisenpyrophosphat 208.

28. Natrium silicicum purum

Natriumsilikat, kieselsaures Natron

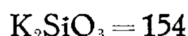


$Na_2SiO_3 = 122$

und

29. Kalium silicicum purum

Kaliumsilikat, kieselsaures Kalium



$K_2SiO_3 = 154$

Ausgangsstoffe:

25 g entwässertes (geglühtes) Natriumkarbonat,
14,15 g Quarzpulver
bzw. 25 g frisch geglühtes Kaliumkarbonat,
10,9 g Quarzpulver.

Geräte: Großer Porzellantiegel oder besser Platinschale.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man mischt das fein gebeutelte Quarzpulver sorgfältig mit der reinen geglühten Soda bzw. Pottasche und schmilzt so lange, bis die Masse ohne Kohlensäureentwicklung ruhig fließt. Man gießt den Fluß in einen Porzellanmörser, bringt ihn in Form erbsengroßer Stücke und bewahrt in gut verschlossenem Gefäß auf.

Ausbeute: Etwa 34 g Natrium- bzw. 26 g Kaliumsilikat.

Eigenschaften: Harte, glasige Masse; das Natriumsalz ist in H_2O langsam löslich, das Kaliumsalz ist hygroskopisch und leichter löslich.

Vorgang: $Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$

Literatur: H. I, 220, 221.

30. Liquor Natrii silicici

Natronwasserglaslösung

Ausgangsstoffe: 200 g Quarzpulver,
104 g entwässertes Natriumkarbonat,
12 g Holzkohlenpulver.

Geräte: Hessischer Tiegel 250 ccm.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man schmilzt im Tiegel obiges Gemisch in einem Windofen oder im Schmiedefeuer so lange, bis keine CO_2-Entwicklung mehr wahrnehmbar ist und die Masse ruhig schmilzt. Dann gießt man auf eine Eisenplatte aus und behandelt nach dem Abkühlen die grob zerstoßene Masse längere Zeit mit 200 ccm Wasser. Die überstehende Flüssigkeit wird klar abgegossen oder durch Mull koliert.

Ausbeute: Etwa 300 g.

Eigenschaften: Wäßrige, nach dem DAB. 6 etwa 35%ige Lösung von wechselnden Mengen Natriumtrisilikat und Natriumtetrasilikat D. = 1,296—1,396. Klare farblose oder schwach gelblich gefärbte, sirupartige, klebrige Flüssigkeit, die Lackmuspapier bläut.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 408.

Vorgang: Beim Schmelzen von Soda mit überschüssiger Kieselsäure bilden sich wechselnde Mengen Natriumtrisilikat und Tetrasilikat. (Siehe auch Präp. 28, 29.)

Literatur: H. I, 220.

Anschlußpräparat: Kieselsäure, gefällte, 133,
kolloidale Kieselsäure 134.

31. Natrium sulfantimoniat

Schlippesches Salz



$Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O = 480{,}23$

Ausgangsstoffe: 72 g Schwefelantimon,
140 g Natriumkarbonat,
52 g gebrannter Kalk,
14 g gereinigter Schwefel (Präp. 178).

Geräte: Porzellanschale 1000, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 bis 2 Tage (1/2).

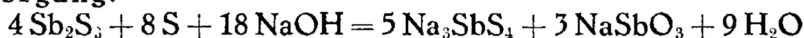
Ausführung: Man stellt sich zunächst einen Kalkbrei aus 52 g Ätzkalk und 200 ccm Wasser her, gibt eine Lösung von 140 g krist. Natriumkarbonat in 500 ccm H_2O hinzu, kocht einige Minuten, fügt, ohne vom gebildeten Kalziumkarbonat abzufiltrieren, eine innige

Mischung von 72 g feingepulvertem Schwefelantimon (Stib. sulfur. nigr.) und 14 g Schwefel hinzu und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis die graue Farbe des Schwefelantimons vollständig verschwunden ist. Es bildet sich hierbei Natriumsulfantimoniat und Natriummetantimoniat (siehe Gleichung), das ungelöst bleibt. Dann läßt man einige Zeit stehen, gießt die Flüssigkeit vom Bodensatz ab, kocht diesen noch ein- bis zweimal mit 300 ccm Wasser aus, filtriert die vereinigten Flüssigkeiten und dampft so weit ein, bis ein herausgenommener Tropfen beim Abkühlen Kristalle abscheidet und läßt dann kristallisieren. Die Kristalle vom Schlippeschen Salz werden abgesaugt, mit möglichst wenig stark verdünnter Natronlauge sorgfältig gewaschen, um Reste des leicht löslichen Natriumsulfarseniates zu entfernen, und schließlich zwischen Filtrierpapier rasch getrocknet.

Ausbeute: 70—80 g.

Eigenschaften: Große farblose oder schwach gelbliche Tetraeder, die sich an der Luft mit einem braunen Überzug bedecken. 1 T. löst sich in 2,9 T. H_2O (15°) zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit.

Vorgang:



$$4\,Sb_2S_3 + 8\,S + 18\,NaOH = 5\,Na_3SbS_4 + 3\,NaSbO_3 + 9\,H_2O$$

Literatur: B. II, 456; E. I, 358.

Anschlußpräparat: Antimonpentasulfid 168.

32. Natrium sulfuratum

Natriumsulfid, Schwefelnatrium



$$Na_2S \cdot 9\,H_2O = 240{,}19$$

Ausgangsstoffe: 100 g Natriumhydroxyd,
Schwefelwasserstoff.

Geräte: Schwefelwasserstoff-Kipp, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 3 Tage (1/4).

Ausführung: In eine Lösung von 100 g reinem Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser leitet man Schwefelwasserstoff ein. Während des Einleitens scheidet sich eine beträchtliche Menge von nadeligen Kristallen einer Verbindung von Na_2S mit NaOH aus. Beim weiteren Einleiten geht diese Ausscheidung wieder in Lösung, bevor die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Man läßt nun die Flüssigkeit 3 Tage ruhig stehen. In dieser Zeit scheiden sich große farblose oktaedrische Kristalle von Natriumsulfid aus, die schnell abgesaugt, zwischen Filtrierpapier getrocknet und in einer gutschließenden Flasche aufbewahrt werden.

Ausbeute: 230—240 g.

Eigenschaften: Große durchsichtige, farblose oder schwach rötliche tetragonale Kristalle, deren Lösung alkalisch reagiert. An der Luft feuchtwerdend ohne zu zerfließen; dabei findet langsame Oxydation statt. In H_2O ist Na_2S sehr leicht löslich.

Vorgang: I. $NaOH + H_2S = NaSH + H_2O$
II. $NaOH + NaSH = Na_2S + H_2O$

Literatur: V. I, 270.

33. Natrium sulfurosum

Natriumsulfit, schwefligsaures Natrium



$Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O = 252{,}16$

Ausgangsstoffe: 50 g Natriumhydroxyd,
Schwefeldioxyd (Präp. 181).

Geräte: SO_2-Entwicklungsapparat (s. Präp. 181).

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: In die Lösung von 10 g Natronhydrat in 50 ccm Wasser leitet man bei etwa 40° bis zur Neutralisation (Lackmuspapier) Schwefeldioxyd ein und läßt über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Salz wird abgesaugt, mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Mutterlauge gibt beim Eindampfen weitere Mengen.

Ausbeute: Etwa 140 g.

Eigenschaften: Wasserhelle, prismatische Kristalle, die an der Luft matt und trübe werden, bei 150° ohne zu schmelzen ihr Kristallwasser verlieren und bei stärkerer Hitze zu einem Gemenge von Sulfid und Sulfat schmelzen. Die wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch.

Vorgang: $2\,NaOH + SO_2 = Na_2SO_3 + H_2O$

Literatur: V. I, 272.

Anschlußpräparat: Natriumthiosulfat 34.

34. Natrium thiosulfuricum

Natriumthiosulfat, Fixiersalz, unterschwefligsaures Natrium, Natrium hyposulfurosum



$Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O = 248{,}22$

Ausgangsstoffe:

126 g Natriumsulfit ($Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$) (Präp. 33),
20 g Stangenschwefel.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Eine Lösung von 126 g Natriumsulfit in 250 ccm H_2O wird in einem 1/2-l-Kolben mit 20 g feingepulvertem Stangenschwefel etwa 4—6 Stunden auf dem Drahtnetz gekocht, bzw. so lange, bis eine Probe des Filtrates auf Zusatz von Chlorkalziumlösung keine Fällung von $CaSO_3$ mehr ergibt. Das verdampfende Wasser wird hin und wieder ergänzt. Dann wird die Lösung von ungelöstem Schwefel abfiltriert, das Filtrat bis zur Bildung einer Salzhaut eingedampft und in der Kälte stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle von Thiosulfat werden abgenutscht und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Durch Impfen mit einem Thiosulfatkristall kann man die Kristallisation sehr beschleunigen. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man weitere Mengen von Thiosulfat. Zwischen Filtrierpapier oder auf Ton, nicht im Exsikkator zu trocknen.

Ausbeute: Etwa 100—110 g.

Eigenschaften: Weiße Kristalle. Thiosulfat bildet mit H_2O leicht übersättigte Lösungen. Auf Zusatz von Salzsäure wird $Na_2S_2O_3$ unter Schwefelabscheidung und Schwefeldioxydentwicklung zersetzt. Löslich in 1 T. H_2O.

Vorgang: Das Sulfit nimmt beim Kochen mit Schwefel diesen auf und bildet Thiosulfat. $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$.

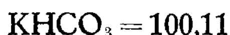
Dem Thiosulfat kann man wie folgt den Schwefel durch ein Reduktionsmittel auch wieder entziehen:

2—3 g Thiosulfat werden, mit 5 g Kupferpulver gemischt, im Reagenzglas erhitzt. Das Thiosulfat schmilzt in seinem Kristallwasser, dieses verdampft dann und das Kupfer färbt sich unter Bildung von CuS. Die Schmelze löst man in H_2O, filtriert und setzt $CaCl_2$ zu; es fällt Kalziumsulfit aus.

Literatur: Bi. 126.

35. Kalium bicarbonatum

Kaliumbikarbonat, saures Kaliumkarbonat


$KHCO_3 = 100{,}11$

Ausgangsstoffe: 200 g Kaliumkarbonat,
etwas Alkohol.

Geräte: Kohlensäure-Kipp, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: Mehrere Tage (1/4).

Ausführung: Man löst das Kaliumkarbonat in einem Erlenmeyerkolben in etwa 200 ccm Wasser, filtriert und verschließt mit

einem einmal durchbohrten Gummistopfen, durch dessen Öffnung ein Einleitungsrohr bis auf den Boden des Kolbens geht und schließt nach dem Verdrängen der Luft den verschlossenen Kolben an einen Kippschen Apparat an. Auf diese Weise sättigt man unter oftmaligem Umschütteln einige Tage lang mit CO_2. Hierbei scheidet sich allmählich das Bikarbonat feinkristallinisch aus. Man läßt bedeckt noch einige Zeit möglichst im Eisschrank stehen, sättigt dann nochmals mit CO_2 und saugt ab. Auf der Nutsche wird das Salz dreimal mit möglichst wenig Wasser gedeckt (Löslichkeit 1:4) und gut abgesaugt. Zum Schluß kann man noch mit Alkohol waschen, wodurch das Trocknen beschleunigt wird. Man trocknet auf Ton im Exsikkator.

Ausbeute: 210—230 g.

Eigenschaften: Farblose, durchscheinende, trockene Kristalle. Löslich in 4 T. H_2O, unlöslich in absolutem Alkohol.

Prüfung: DAB. 6, S. 362.

Vorgang: $K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2\,KHCO_3$

Literatur: Manuale.

36. Kalium bisulfuricum

Kaliumbisulfat, reinstes; saures Kaliumsulfat

$KHSO_4 = 136$

Ausgangsstoffe: 20 g reinstes Kaliumchlorid,
28 g reine konz. Schwefelsäure.

Geräte: Platinschale.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das Kaliumchlorid wird in eine erwärmte, die Schwefelsäure enthaltende Platinschale eingetragen und mittels Bunsenbrenner bei kleiner Flamme so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung vollständig aufgehört hat. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten großkristallin.

Ausbeute: 35 g.

Eigenschaften: Weiße, kristalline Masse, oder weißes Salzpulver. Es löst sich in 2 T. H_2O. Lösung rötet Lackmuspapier. Es schmilzt bei etwa 200°, gibt bei 700° H_2O ab und verwandelt sich dabei in Kaliumpyrosulfat ($K_2S_2O_7$), das bei höherer Temperatur SO_3 abspaltet und neutrales K_2SO_4 zurückläßt.

Vorgang: $KCl + H_2SO_4 = HCl + KHSO_4$

Literatur: E. I, 348.

37. Kalium bromatum

Kaliumbromid, Bromkali

KBr = 119,02

Ausgangsstoffe: 30 g Kaliumhydroxyd,
etwa 50 g Brom,
5 g Holzkohlenpulver.

Geräte: Becherglas 600, Tropftrichter 100, mittlere Saugflasche und Nutsche, größerer Tontiegel.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man löst 30 g Kalihydrat in 500 ccm Wasser und läßt unter gutem Rühren und gelindem Erwärmen so lange Brom zutropfen, bis die Flüssigkeit eine dauernd blaßgelbe Färbung angenommen hat, wozu etwa 45—48 g Brom erforderlich sind. Dann wird zur Trockne verdampft, der Rückstand gepulvert, mit 5 g feinem Holzkohlenpulver gemischt und in einem großen Tiegel portionsweise bis zur Rotglühhitze erhitzt. Der erkaltete Rückstand wird gut mit Wasser ausgelaugt und nach dem Filtrieren zur Kristallisation eingedampft. Die abgesaugten Kristalle werden mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet. Das Waschwasser wird mit der Mutterlauge zusammen weiter eingedampft.

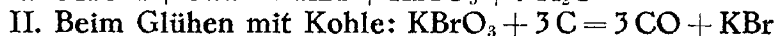
Ausbeute: Etwa 60 g.

Eigenschaften: Farblose, luftbeständige, glänzende Würfel. Löslich bei 15° in 1 3/4, bei 100° in 1 T. H_2O. 1 T. löst sich in 200 T. 90%igem Alkohol.

Prüfung und Gehaltsbestimmung: Siehe DAB 6, S. 363.

Vorgang:


I. $6\,KOH + 6\,Br = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O$


II. Beim Glühen mit Kohle: $KBrO_3 + 3\,C = 3\,CO + KBr$

Literatur: B. II, 154; Schm. I, 625.

38. Kalium bromicum

Kaliumbromat, bromsaures Kalium

$KBrO_3$ = 167,02

Ausgangsstoffe: 62 g Kaliumhydroxyd rein,
80 g Brom.

Geräte: Tropftrichter 100, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst in einem Becherglase (250) das Kalihydrat in 62 ccm Wasser und läßt unter Wasserkühlung aus einem

Tropftrichter unter Umrühren das Brom hinzutropfen (Abzug!). Die Lösung färbt sich bald bleibend gelb und später fällt das $KBrO_3$ als Kristallpulver aus. Nach völligem Erkalten wird es abgesaugt und aus 130 ccm siedendem Wasser umkristallisiert. Die Mutterlauge verarbeitet man zweckmäßig, wie bei Präp. 37 angegeben, durch Glühen mit Holzkohle auf Bromkalium.

Ausbeute: Etwa 25 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die sich beim Erhitzen bis 180° nicht verändern. Gibt im Schmelzfluß Sauerstoff ab und hinterläßt KBr. 100 T. H_2O lösen bei 0° 3,11, bei 20° 6,92, bei 100° 49,75 T. $KBrO_3$. In Alkohol sehr wenig löslich.

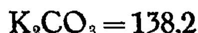
Vorgang: $6\,KOH + 6\,Br = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O$

Literatur: V. I, 304.

Anschlußpräparat: Kaliumbromid 37.

39. Kalium carbonicum purum

Kaliumkarbonat, reines, Pottasche



$K_2CO_3 = 138{,}2$

Ausgangsstoffe: 50 g Kaliumbikarbonat (Präp. 35).

Geräte: Blanke eiserne Schale oder Tiegel.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man erhitzt das reine Kaliumbikarbonat in einer blanken Eisenschale, bis die CO_2-Entwicklung aufgehört hat und kein Wasser mehr entweicht. Letzteres stellt man dadurch fest, daß eine über die Schale gehaltene kalte Glasscheibe nicht mehr beschlägt. Man zerreibt schnell und trocknet im Exsikkator.

Ausbeute: 32—33 g.

Eigenschaften: Weißes, körniges, trockenes Pulver. Löslich in 1 T. H_2O, unlöslich in Alkohol. Bei Rotglut schmilzt es, bei Weißglut ist es flüchtig.

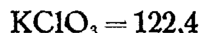
Prüfung: DAB. 6, S. 364.

Vorgang: $2\,KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

Literatur: H. II, 7.

40. Kali chloricum

Kaliumchlorat. Chlorsaures Kali



$KClO_3 = 122{,}4$

Ausgangsstoffe: 100 g Kaliumhydroxyd,
Chlorgas (Präp. 187).

Geräte: Chlorentwicklungsapparat, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Das Kalihydrat wird in 200 ccm Wasser gelöst und in die erhitzte Lösung bis zur Sättigung Chlorgas eingeleitet. Dann wird zur Vertreibung des überschüssigen Chlors noch einige Minuten auf dem Drahtnetze erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Kaliumchlorat feinkristallinisch aus. Die Lösung wird auf etwa 10° abgekühlt, das Salz abgesaugt und so lange mit möglichst wenig (75—100 ccm) kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit $AgNO_3$ keine Reaktion mehr gibt. Durch Eindampfen der Mutterlauge kann man noch eine weitere Menge (5—8 g) Chlorat gewinnen, das in derselben Weise wie oben oder durch Umkristallisieren aus 2 T. siedendem Wasser gereinigt wird.

Ausbeute: 22—25 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 366.

Vorgang: $6\,KOH + 6\,Cl = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O$

Das Chlorat ist schwerer in H_2O löslich als das Chlorid.

Literatur: B. II, 161; H. I, 9; V. I, 301.

Anschlußpräparat: Bariumchlorat 90,
Sauerstoff 176.

41. Kalium chromicum

Kaliumchromat. Chromsaures Kali

$K_2CrO_4 = 194{,}4$

Ausgangsstoffe: 100 g Kaliumdichromat,
etwa 50 g Kaliumkarbonat.

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das Kaliumdichromat wird in 200 ccm Wasser unter Kochen gelöst und die Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion unter Umrühren mit Kaliumkarbonat (nahezu 50 g) versetzt. Aus der filtrierten gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kaliumchromat in kleinen Kristallen aus. Nach dem Absaugen kann durch Eindampfen der Mutterlauge noch eine weitere Kristallisation erhalten werden.

Ausbeute: 100—120 g.

Eigenschaften: Gelbe, luftbeständige Kristalle, löslich in 2 T. kaltem H_2O zu einer noch in einer Verdünnung von 1 : 40000 deutlich gelbgefärbten Lösung, die gegen Lackmus neutral, gegen Phenolphthalein jedoch infolge geringer hydrolytischer Spaltung schwach alkalisch reagiert. Beim Erhitzen färbt sich das Salz rot, wird beim

Erkalten aber wieder gelb. Auf Zusatz von Säuren färbt sich die Lösung infolge Bildung von Kaliumdichromat rot.

Vorgang: $K_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 = 2 K_2CrO_4 + CO_2$

Literatur: V. I, 320.

Anschlußpräparat: Chromoxyd 185.

42. Kalium cyanatum

Kaliumcyanid, Cyankali

$KCN = 65$

Ausgangsstoffe: 80 g Kaliumferrocyanid,
30 g wasserfreies Kaliumkarbonat,
3 g Holzkohle,
eventuell 250 ccm Alkohol.

Geräte: Hessischer Tontiegel 100, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man mischt 80 g gepulvertes, durch Erhitzen entwässertes Kaliumferrocyanid mit 30 g wasserfreiem Kaliumkarbonat und 3 g Holzkohlepulver und erhitzt die Mischung in einem hessischen Tontiegel oder Eisentiegel bis zum ruhigen Fließen der Schmelze und bis eine Probe weiß erstarrt. Man gießt nun vorsichtig von dem am Boden des Tiegels befindlichen Kohleeisen in eine Porzellanschale ab und zerstößt das Cyankali sofort nach dem Erkalten. Man kann es auch in der Weise reinigen, daß man es in 1—2 T. Wasser löst und die Lösung in 250 ccm Alkohol hineinfiltriert oder direkt durch Auskochen mit 60%igem Alkohol reinigt. Hierbei scheidet sich der größte Teil des Cyanids feinkristallinisch aus. Es muß schnell abgesaugt und im Exsikkator getrocknet werden.

Ausbeute: 40—50 g.

Eigenschaften: Weißes, kristallines Pulver oder harte, weiße, kristallinische Masse, die, an sich geruchlos, schon bei geringem Feuchtigkeits- und Kohlensäuregehalt der Luft deutlich nach Blausäure riecht. Löslich in 2 T. kaltem H_2O, 1½ T. siedendem Alkohol.

Prüfung: Auf KCNO: die wäßrige Lösung darf auf Zusatz von Mineralsäuren keine CO_2-Entwicklung geben.

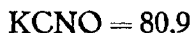
Vorgang: I. $K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5 KCN + KCNO + CO_2 + Fe$
II. $KCNO + C = KCN + CO$

Literatur: B. II, 162; H. I, 163.

Anschlußpräparat: Kaliumrhodanid 55.

43. Kalium cyanicum

Cyansaures Kalium, Kaliumcyanat



KCNO = 80,9

Ausgangsstoffe: 250 g Kaliumferrocyanid,
150 g Kaliumdichromat,
900 ccm 80%iger Alkohol (vergällt),
100 ccm Methylalkohol,
Eis, etwas Äther.

Geräte: Große Eisen- oder Nickelschale, Rundkolben 2000, großer Porzellanmörser, großer Trichter, Becherglas 1000, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Etwa 250 g gelbes Blutlaugensalz wird grob zerstoßen und in einer geräumigen eisernen Schale oder Pfanne auf einem Gaskocher (Vollhard-Ofen) bei kleiner Flamme so lange erhitzt, bis die Kristalle durch und durch verwittert sind, so daß man beim Durchbrechen der Kristalle keinen unveränderten Kern mehr bemerkt. Dann wird das Salz noch warm zu feinem Pulver zerrieben, wieder auf der heißen Schale ausgebreitet und noch einige Stunden bei gleichmäßiger, aber nicht zu hoher Temperatur getrocknet. Die spätere Ausbeute hängt sehr davon ab, daß die Ausgangsstoffe absolut trocken sind und nachher die Extraktion möglichst schnell vorgenommen wird.

200 g von dem so erhaltenen absolut trockenen Ferrocyankalium werden mit 150 g geschmolzenem Kaliumdichromat in warmem Zustande innig verrieben und dieses Gemisch portionsweise mit einem Löffel in eine geräumige eiserne Schale eingetragen, die auf einem Gasofen so weit erhitzt wird, daß jede Portion des eingetragenen Pulvers zu einer schwarzen Masse verglimmt. Man rührt während des Eintragens mit einem eisernen Spatel um. Die Temperatur darf nicht bis zum Schmelzen der Masse ansteigen. Das schwarze Reaktionsprodukt wird noch warm zerrieben und sofort auf dem siedenden Wasserbade in einem 2-l-Rundkolben mit aufgesetztem Kühler 10 Minuten lang (nicht länger!) unter tüchtigem Umschütteln mit einer Mischung von 900 ccm 80%igem Alkohol und 100 ccm Methylalkohol gekocht. Man dekantiert die klare Lösung durch ein Faltenfilter in ein in Eis stehendes großes Becherglas und kühlt auch den schwarzen Extraktionsrückstand sofort durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser ab. Nach einiger Zeit saugt man das auskristallisierte Cyanat ab und zieht mit der Mutterlauge den Kolbenrückstand wie oben wiederum 10 Minuten in der Hitze aus, filtriert,

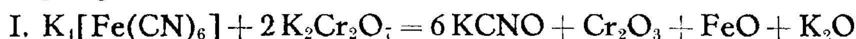
kühlt usw., und wiederholt das noch viermal, so daß man im ganzen fünfmal ausgezogen hat. Das auf derselben Nutsche gesammelte Cyanat wird schließlich mit Äther nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die letzte alkoholische Mutterlauge, die schon nach NH_3 riecht, kann zur Darstellung von Harnstoff dienen. (Siehe organischer Teil.)

Ausbeute: 55—65 g.

Eigenschaften: Kleine, schneeweiße Blättchen oder Nadeln, leicht löslich in H_2O, wenig in kaltem wäßrigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol.

Das frisch dargestellte Salz darf nur ganz schwach alkalisch reagieren. Beim Aufbewahren in nicht ganz trocknem Zustande zersetzt es sich unter Entwicklung von NH_3. Es ist daher zweckmäßigerweise in Reagenzgläser einzuschmelzen.

Vorgang:



I. $K_4[Fe(CN)_6] + 2\,K_2Cr_2O_7 = 6\,KCNO + Cr_2O_3 + FeO + K_2O$

Die heißen Lösungen müssen schnell abgekühlt werden, da sonst das darin enthaltene H_2O zersetzend wirkt.



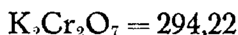
II. $KCNO + 2\,H_2O = K(NH_4) \cdot CO_3$

Literatur: E. II, 537.

Anschlußpräparat: Urethan. Bd. II, organ. Teil.

44. Kalium dichromicum purissimum pro analysi

Reinstes Kaliumdichromat



$K_2Cr_2O_7 = 294{,}22$

Ausgangsstoffe: 100 g Kaliumdichromat DAB. 6.

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst in einem Kolben das Dichromat durch Erhitzen in 150 ccm Wasser, filtriert die Lösung schnell durch ein Faltenfilter in ein Becherglas und rührt mit einem Glasstabe bis zum Erkalten. Das ausgeschiedene Kristallmehl wird auf einer Nutsche gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Vor der Verwendung als Urtiter in der Maßanalyse wird auf einem Uhrglase oder im Wägegläschen bei etwa 120—140° getrocknet.

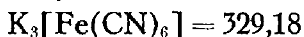
Ausbeute: Etwa 80—85 g.

Literatur: H. I, 1006.

Anschlußpräparat: Kal. chromicum 41.

45. Kalium ferricyanatum

Kaliumferricyanid, rotes Blutlaugensalz


$K_3[Fe(CN)_6] = 329{,}18$

Ausgangsstoffe: 52 g Kaliumferrocyanid,
etwa 7 g Kaliumpermanganat (Präp. 51),
16 ccm konz. Salzsäure,
5—10 g Kalziumkarbonat.

Geräte: Becherglas 1000, Porzellanschale 500—1000, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

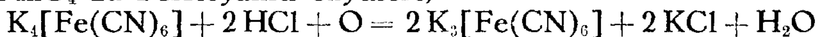
Ausführung: Das Kaliumferrocyanid wird in 400 ccm kaltem Wasser unter Zusatz von 16 ccm konz. HCl gelöst und diese Lösung langsam so lange mit einer kalten Lösung von 7,0 g $KMnO_4$ in 500 ccm H_2O versetzt, bis 1 Tropfen der Mischung mit Eisenchloridlösung keinen blauen Niederschlag mehr gibt, sondern eine braunrote Färbung, das heißt also, bis die Oxydation vollständig ist. Der Säureüberschuß wird mit Kalziumkarbonat neutralisiert (Lackmuspapier!), die Lösung filtriert und auf dem Wasserbade bis zur Kristallhautbildung eingedampft. Nach einiger Zeit werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und dreimal mit je etwa 5 ccm Wasser gewaschen (Wasser zur Mutterlauge geben!). Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Einengen eine weitere Menge des Salzes.

Ausbeute: Etwa 35—40 g I. Produkt.

Eigenschaften: Himbeerrote Kristall-Prismen, beim Zerreiben gelbliches Pulver, löslich in 2,5 T. kaltem und 1,5 T. siedendem Wasser. Durch Alkohol wird es aus der wäßrigen Lösung ausgefällt.

Prüfung: Auf Ferrocyanid, Mn, Cl nach dem Erg.-Buch 5 zum DAB.

Vorgang: Kaliumferrocyanid wird in saurer Lösung durch $KMnO_4$ zu Ferricyanid oxydiert,


$K_4[Fe(CN)_6] + 2\,HCl + O = 2\,K_3[Fe(CN)_6] + 2\,KCl + H_2O$

Zum Nachwaschen darf wegen der großen Löslichkeit nur wenig H_2O genommen werden, da sich in 100 ccm etwa 4 g des Salzes lösen.

Literatur: V. I, 325.

46. Kalium hypophosphorosum

Kaliumhypophosphit, unterphosphorigsaures Kali


$KH_2PO_2 = 104$

Ausgangsstoffe: 20 g Kalziumhypophosphit (Präp. 75),
16,2 g Kaliumkarbonat, rein.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.
Dauer: 1—2 Tage (1/4).
Ausführung: Die Lösung von 20 g Kalziumhypophosphit in 30 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 16,2 g Kaliumkarbonat in etwa 15 ccm Wasser versetzt. Nach einiger Zeit wird von ausgeschiedenem Kalziumkarbonat abgesaugt, dieses mit sehr wenig Wasser nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum eingedampft oder in einen großen Schwefelsäureexsikkator zur Kristallisation gebracht. Die abgesaugten Kristalle werden mit wenig verdünntem Alkohol nachgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Mutterlauge weiter eindunsten.
Ausbeute: Etwa 30 g.
Eigenschaften: Weiße Blättchen oder kristalline Masse oder ein körniges Pulver, in der Luft rasch zerfließend, Geschmack stechend salzig. Löslich in 0,6 T. kaltem, 0,3 T. siedendem H_2O, in 7,5 T. kaltem oder 3,6 T. siedendem Alkohol.
Vorgang: $Ca(H_2PO_2)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,KH_2PO_2$
Literatur: H. II, 16.

47. Kalium jodatum

Jodkali, Kaliumjodid
$KJ = 166{,}03$

Ausgangsstoffe: 10 g Eisenpulver, Eisenfeile,
40 g Jod,
32—35 g Kaliumbikarbonat (Präp. 35).
Geräte: Saugflasche 100, 250, mittlere Nutsche.
Dauer: 2—3 Tage (1/2).
Ausführung: Man übergießt in einer Porzellanschale das Eisen mit 100 ccm Wasser und setzt unter beständigem Umrühren in kleinen Anteilen 30 g des gepulverten Jods zu, das sich meist schon ohne zu erwärmen mit dem Fe umsetzt. Es entsteht eine farblose oder blaßgrüne Lösung, die von dem überschüssigen Eisen unter Nachwaschen mit wenig Wasser abfiltriert wird. Das Filtrat wird mit den restlichen 10 g zerriebenen Jods versetzt, das sich sofort mit dunkelbrauner Farbe löst (Ferro-ferrijodid). Alsdann wird diese braune Lösung sofort unter Umrühren langsam in eine kochende und hierbei kochend bleibende Lösung von 32 g Kaliumbikarbonat in 120 ccm H_2O eingetragen. Hierbei muß die Mischung zum Schluß nur noch schwach alkalisch reagieren, andernfalls setzt man bei neutraler oder saurer Reaktion etwas Bikarbonat oder bei zu stark alkalischer Reaktion etwas von der in obiger Weise hergestellten Ferrojodidlösung, oder noch einfacher, Jodwasserstoffsäure, zu.

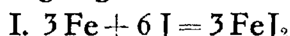
Dann wird, um den Eisenoxyduloxydniederschlag dichter und besser filtrierbar zu machen, noch kurze Zeit weitergekocht, abgesaugt und gut nachgewaschen. Das vollständig farblose Filtrat wird auf dem Wasserbade, nötigenfalls nach Behandlung mit wenig Kohlepulver, bis zur Kristallhaut eingedampft, dann durch Aufspritzen von möglichst wenig Wasser diese und die am Rande sitzenden unreineren Kristalle eben wieder in Lösung gebracht. Die Schale läßt man mit Papier und einem Tuch als Wärmeschutz bedeckt auf dem offenen heißen Wasserbad zusammen mit diesem erkalten. Nach 2—3 Tagen saugt man die meist schön ausgebildeten würfelförmigen Kristalle ab und dampft die Mutterlauge weiter ein. Reagiert diese alkalisch, so muß wieder mit Jodwasserstoffsäure genau neutralisiert werden.

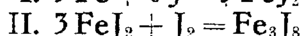
Ausbeute: Etwa 50 g reines und eine kleine Menge weniger reines Salz.

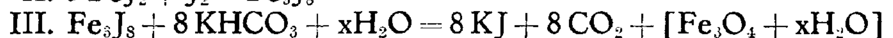
Eigenschaften: Große farblose, luftbeständige Würfel. Löslich in ¾ T. H_2O und in 12 T. Alkohol von 90—91 %.

Prüfung: DAB. 6, S. 368.

Vorgang:


I. $3\,Fe + 6\,J = 3\,FeJ_2$


II. $3\,FeJ_2 + J_2 = Fe_3J_8$

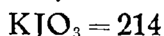

III. $Fe_3J_8 + 8\,KHCO_3 + xH_2O = 8\,KJ + 8\,CO_2 + [Fe_3O_4 + xH_2O]$

Literatur: Schm. I, 629; B. II, 164.

Anschlußpräparat: Ammoniumjodid 146,
Arsenum jodatum 164.

48. Kalium jodicum

Kaliumjodat, jodsaures Kalium


$KJO_3 = 214$

Ausgangsstoffe: 25 g Kaliumjodid (Präp. 47),
50 g Kaliumpermanganat (Präp. 51).

Geräte: Becherglas 1000, Porzellanschale 1000, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Die Lösung von 25 g Jodkali in 25 ccm Wasser wird in einem Becherglas ½ Stunde auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 1000 ccm Wasser erwärmt. Die noch rote Lösung wird dann durch Zusatz von wenig Alkohol entfärbt, filtriert und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf etwa 60 ccm eingedampft. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen. Es wird nochmals aus wenig heißem

Wasser umkristallisiert. Das Salz enthält ½ Mol. Kristallwasser, das durch Trocknen bei 105° entweicht.

Ausbeute: 28—30 g.

Eigenschaften: Weißes kristallines Pulver, löslich in etwa 13 T. kaltem oder 5 T. siedendem Wasser.

Vorgang: $KJ + 2 KMnO_4 + H_2O = KJO_3 + 2 KOH + 2 MnO_2$

Literatur: Schm. I, 641.

49. Kalium nitrosum

Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kalium

$KNO_2 = 85{,}1$

Ausgangsstoffe: 50 g Kaliumnitrat,
102 g Blei, in kleine Stücke zerschnitten.

Geräte: Eiserne Abdampfschale, etwa 12—15 cm Durchmesser, kleine Saugflasche und Nutsche, Kohlensäure-Kipp.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man schmilzt mit Hilfe eines Fletcherbrenners in einer eisernen Schale den Salpeter, gibt portionsweise unter Durchmischung der Masse das Blei zu und rührt ½—¾ Stunde lang mit einer Messerklinge gut um, bis alles Blei oxydiert ist. Je besser gerührt wird, desto besser wird die Ausbeute. Nach dem Abkühlen wird der Schaleninhalt in eine größere Eisenschale oder auf ein großes Eisenblech ausgegossen, um ihn besser zerkleinern zu können, mit 200 ccm und dann noch zweimal mit 75 ccm heißem Wasser ausgelaugt und von dem ungelöst bleibendem abfiltriert. In das Filtrat leitet man zur Entbleiung einige Minuten (nicht länger!) Kohlendioxyd ein, filtriert, neutralisiert vorsichtig mit HNO_3 und dampft es zunächst ziemlich weitgehend ein. Von der ersten Kristallausscheidung, die zum größten Teil aus Salpeter besteht, wird abfiltriert, das Salz mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen und die Mutterlauge zur Trockene verdampft. Der Abdampfrückstand besteht zum größten Teil aus dem Kaliumnitrit, verunreinigt durch mehr oder weniger Nitrat. Er wird in einem Tiegel geschmolzen, nach dem Erkalten im Exsikkator zerstoßen und in ein gutschließendes Stöpselglas gebracht. Der Gehalt muß titrimetrisch nach der im DAB. 6 bei $NaNO_2$, S. 455, angegebenen Methode ermittelt werden.

Ausbeute: Wechselnd, 25—35 g.

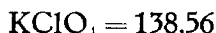
Eigenschaften: Zerfließliche, mikroskopisch kleine prismatische Kristalle, wässerige Lösung reagiert infolge hydrolytischer Spaltung schwach alkalisch. Handelsware ist meist 90 %ig.

Vorgang: $KNO_3 + Pb = PbO + KNO_2$

Literatur: Bi. 117.

50. Kalium perchloricum

Kaliumperchlorat. Überchlorsaures Kalium


$KClO_4 = 138,56$

Ausgangsstoffe: 50 g Kali chloricum (Präp. 40).

Geräte: Neuer (!) Porzellantiegel 100 ccm, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das Kaliumchlorat wird in dem Tiegel mit einem Bunsenbrenner schwach erhitzt, so daß das Salz eben schmilzt. Ohne die Wärmezufuhr zu steigern, erhält man den Tiegel bei möglichst gleichbleibender Temperatur, wobei Sauerstoff kaum entweicht, der Schmelzfluß aber langsam dickflüssiger und teigig wird. Wenn die Masse nach 10—15 Minuten völlig gleichmäßig halbfest geworden ist, läßt man die etwas abgekühlte Schmelze mit 50 ccm kaltem Wasser stehen, bis sie völlig zerfallen ist, saugt das ungelöste Kaliumperchlorat ab und kristallisiert es aus 150—175 ccm Wasser um.

Ausbeute: Etwa 25 g.

Eigenschaften: Farblose rhombische Kristalle, die bei 610° schmelzen. Das Salz löst sich in 88 T. H_2O von 10°, in 65 T. H_2O von 15°, in 58 T. H_2O von 21,3° und 5,5 T. H_2O von 100°. Es reagiert neutral.

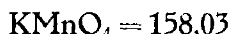
Vorgang: $2 KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2$

Das KCl wird durch H_2O als leichtlöslicher Anteil herausgelöst.

Literatur: V. I, 302.

51. Kalium permanganicum

Kaliumpermanganat. Übermangansaures Kali


$KMnO_4 = 158,03$

Ausgangsstoffe: 50 g Kalium hydroxyd,
50 g gepulverter Braunstein,
25 g Kali chloricum ($KClO_3$) (Präp. 40).

Geräte: Tiegel aus feuerfestem Ton 100—200 oder Eisentiegel zirka 6 cm Durchmesser, Becherglas 1000, Kohlensäure-Kipp, Saugflasche 1000, mittlere Nutsche, Porzellanschale 1000.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man löst 50 g Kalihydrat in möglichst wenig H_2O (etwa 50 ccm), setzt 25 g Kali chloricum und 50 g fein gepulverten Braunstein hinzu, trocknet das Gemisch und erhitzt es längere Zeit bzw. so lange in einem Ton- oder Eisentiegel nahezu auf Rotglut, bis eine entnommene Probe der breiartigen Masse sich nach dem Erkalten in Wasser nahezu vollständig mit intensiv grüner Farbe

auflöst. Nach dem Erkalten zieht man mehrmals mit insgesamt etwa 1000 ccm heißem Wasser aus und leitet in die siedende Mischung so lange einen kräftigen Kohlensäurestrom ein, bis ein Tropfen der Lösung, auf weißes Filtrierpapier gebracht, einen roten, nicht mehr grünrandigen Flecken gibt, der schnell braunrandig wird. Dann läßt man erkalten, gießt nach einiger Zeit die klare Lösung ab, filtriert diese und dann den Rest durch Glaswolle oder durch eine Nutsche mit gehärtetem Filter und dampft so weit ein, bis ein Tropfen, in eine kalte Porzellanschale gebracht, schnell Kristalle ausscheidet. Nach 24 Stunden saugt man auf gehärtetem Filter ab und dampft die Mutterlauge eventuell noch weiter ein.

Ausbeute: Etwa 15 g.

Eigenschaft und Prüfung: DAB. 6, S. 371.

Vorgang:

I. $3\,MnO_2 + 6\,KOH + KClO_3 = 3\,K_2MnO_4$ (Kaliummanganat, grün) $+ KCl + 3\,H_2O$

II. $3\,K_2MnO_4 + 2\,CO_2 + H_2O = 2\,KMnO_4 + MnO_2 \cdot H_2O + 2\,K_2CO_3$

Literatur: E. I, 478; Schm. I, 1205.

52. Kalium phosphoricum acidum

Primäres oder saures Kaliumphosphat



$KH_2PO_4 = 136$

Ausgangsstoffe: 200 g Phosphorsäure (25 %ig),
35 g Kaliumkarbonat.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man neutralisiert gegen Lackmuspapier 100 g Phosphorsäure (25 %ig) mit Kaliumkarbonat, wozu etwa 35 g gebraucht werden, dann fügt man der Lösung nochmals 100 g derselben Phosphorsäure zu. Nach einiger Zeit kristallisiert das primäre Phosphat in großen farblosen Kristallen aus. Abzusaugen und zwischen Filtrierpapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann man durch Eindampfen eine weitere Menge erhalten.

Ausbeute: 50—60 g.

Eigenschaften: Quadratische Kristalle, leicht löslich in Wasser zu einer sauren Lösung. Beim Glühen entsteht durch Abspalten von H_2O Kaliummetaphosphat KPO_3.

Vorgang:

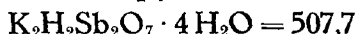
I. $H_3PO_4 + K_2CO_3 = K_2HPO_4 + CO_2 + H_2O$, das zunächst gebildete sekundäre Salz reagiert gegen Lackmus neutral.

II. $K_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2\,KH_2PO_4$

Literatur: H. II, 24.

53. Kalium pyroantimoniat

Saures Kalium pyrostibicum acidum



$K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 4\,H_2O = 507{,}7$

Ausgangsstoffe: 30 g Antimonoxyd (Sb_2O_3) (Präp. 167), etwa 60 ccm konz. Salzsäure (38%ig) (oder anstatt Antimonoxyd und Salzsäure: 50 g Antimontrichlorid [Präp. 169]), 165 ccm 25%ige Kalilauge, 6 g Kaliumpermanganat.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: Das Antimonoxyd wird in der konzentrierten HCl gelöst und diese Lösung (bzw. die von $SbCl_3$ unter Zusatz von wenig HCl bereitete) in 165 ccm kalte 25%ige Kalilauge (bei Verwendung von $SbCl_3$ weniger) eingegossen. Von dieser Antimonitlösung werden zunächst 20 ccm beiseite gestellt, der Rest wird auf dem Wasserbade auf 70—80° erwärmt und solange tropfenweise mit einer Lösung von 6 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt, bis die über dem ausfallenden Braunstein stehende Flüssigkeit grün gefärbt bleibt, die „Oxydation zum Antimoniat" also beendet ist. Von den beiseite gestellten 20 ccm der alkalischen Antimonitlösung wird nun tropfenweise zugegeben, bis die Grünfärbung gerade wieder verschwunden ist; dann wird filtriert, das Filtrat auf dem Wasserbade bis zum Salzhäutchen eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Am andern Tage werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mehrmals mit kaltem Wasser zur Entfernung des Kaliumchlorids gewaschen. Die Ausscheidung des Pyroantimoniats kann beschleunigt werden, wenn der eingedampften Lösung 1/2 Vol. Alkohol zugesetzt wird.

Ausbeute: 20—25 g.

Eigenschaften: Weißes, körnig kristallines Pulver, löslich in 90 T. siedendem und 250 T. kaltem Wasser. Dient als Reagenz auf Natriumion.

Vorgang:

I. $Sb_2O_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2O$

II. $SbCl_3 + 3\,KOH = 3\,KCl + Sb(OH)_3$ (antimonige Säure), diese löst sich in der überschüssigen Lauge:

III. $Sb(OH)_3 + KOH = 2\,H_2O + KSbO_2$ (Kaliummetantimonit).

IV. $2\,KSbO_2 + 2\,KOH + O_2$ (aus dem $KMnO_4$) $= H_2O + K_4Sb_2O_7$ (neutrales Pyroantimoniat). Beim Kochen zerfällt dieses in das saure Salz:



V. $K_4Sb_2O_7 + 2\,H_2O = 2\,KOH + K_2H_2Sb_2O_7$

Literatur: Altes Manual.

54. Kalium pyrosulfurosum

Kaliumpyrosulfit, Kaliummetabisulfit



Ausgangsstoffe:

100 g Kaliumkarbonat.
Schwefeldioxyd, aus Bombe oder Präp. 181.

Geräte: SO_2-Entwicklungsapparat (Präp. 181), Saugflasche (250) und mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man löst das Karbonat in 100 ccm Wasser und leitet in die heiße Lösung in langsamem Strom bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung Schwefeldioxyd ein. Beim Erkalten scheidet sich das Pyrosulfit kristallinisch aus. Es wird abgesaugt und im Exsikkator oder zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Mutterlauge enthält noch weitere Mengen.

Ausbeute: 120–130 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, löslich in 2 T. H_2O.

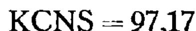
Vorgang: $K_2CO_3 + 2\,SO_2 = K_2S_2O_5 + CO_2$

Bemerkung: Das Salz wird in der Photographie gebraucht (Fixierbad!).

Literatur: H. II, 24.

55. Kalium rhodanatum

Kaliumrhodanid, Rhodankali



Ausgangsstoffe: 80 g Kaliumcyanid (Präp. 42),
25 g gepulverter Stangenschwefel,
100 ccm Alkohol.

Geräte: Eisenschale oder Tiegel.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: In einer eisernen Schale oder Tiegel schmilzt man über dem Bunsenbrenner ein Gemisch von 50 g Cyankali und 25 g gepulvertem Stangenschwefel so lange zusammen, bis das Cyankali vollständig geschmolzen, mit dem S gemischt und die blaue S-Flamme verschwunden ist. Hierauf läßt man so lange erkalten, daß ein in Wasser fallender Tropfen kein zischendes Geräusch mehr erzeugt, schüttet die noch heiße Masse in 75 ccm Wasser und filtriert. Das Filtrat enthält außer Rhodankali noch Kaliumsulfid, -cyanat und -thiosulfat. Um diese Beimengungen zu zersetzen, fügt man verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab, verdampft 1/3 des Volums, läßt das Kaliumsulfat auskristallisieren und versetzt mit dem

gleichen Vol. 90%igen Alkohol, wodurch fast die ganze Menge des letzteren ausgefällt wird. Das Filtrat hinterläßt beim Verdampfen ziemlich reines Rhodankali, vollständig rein erhält man das Salz durch Umkristallisieren aus Alkohol.

Ausbeute: Zirka 50 g.

Eigenschaften: Farblose prismatische, an der Luft zerfließliche Kristalle, die in H_2O und Alkohol leicht löslich sind.

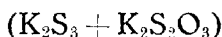
Prüfung: 1 g soll sich in 10 ccm siedendem, absolutem Alkohol klar lösen. Die Lösung von 1 g KCNS in 20 ccm H_2O soll nach Zusatz von einigen Tropfen HCl und $BaCl_2$-Lösung innerhalb 5 Minuten keine Veränderung zeigen (K_2SO_4). Die Lösung von 1 g KCNS in 20 ccm H_2O soll nach Zusatz von 5 ccm HCl (1,124) farblos bleiben (Fe).

Vorgang: $KCN + S = KCNS$

Literatur: V. I, 314.

56. Kalium sulfuratum

Schwefelkalium, Schwefelleber



($K_2S_3 + K_2S_2O_3$)

Ausgangsstoffe:

100 g Kaliumkarbonat (Pottasche),
50 g Schwefel (Sulf. sublimat. oder gepulverter Stangenschwefel).

Geräte: Eiserner Tiegel, möglichst mit Deckel.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Ein Gemisch von Pottasche und Schwefel wird in einem eisernen Gefäß, das mit der Mischung etwa zur Hälfte gefüllt ist und möglichst mit dem Deckel geschlossen wird, auf mäßigem Feuer auf einem Windofen im Freien oder unter dem Abzug erhitzt, bis die Masse aufhört zu schäumen und eine herausgenommene Probe sich ohne Abscheidung von Schwefel fast klar in Wasser löst. Längeres Schmelzen ist zu vermeiden. Die Masse wird dann auf eiserne oder steinerne Platten ausgegossen und nach dem Erstarren in Stücke zerschlagen. Die eigene Darstellung ist durchaus zu empfehlen, weil die Schwefelleber des Handels häufig minderwertig ist.

Soll das Kalium sulfuratum zu innerem Gebrauch dienen, so nimmt man bei der Darstellung reine Pottasche und gereinigten Schwefel.

Ausbeute: 100—110 g.

Eigenschaften: Leberbraune, später gelbgrüne Stücke, die schwach nach H_2S riechen. Löslich in 2 T. H_2O zu einer fast klaren, gelbgrünen, nach H_2S riechenden, Lackmuspapier bläuenden Flüssigkeit.

Prüfung: DAB. 6, S. 373.
Vorgang: $3 K_2CO_3 + 8 S = 2 K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3 CO_2$
Literatur: DAB. 6, S. 373; H. II, 25.

I. Nebengruppe: Kupfer, Silber, Gold

57. Cuprum metallicum reductum

Reduziertes Kupfer

$Cu = 63,57$

Ausgangsstoffe: 100 g Kupfersulfat (Präp. 63),
30 g Zink, reinstes, granuliert.
Geräte: Mittlere Saugflasche, kleine Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: Eine Lösung von 100 g Kupfersulfat in etwa 300 ccm Wasser wird nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure (25%ig) mit 30 g reinstem Zink auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Reduktion erwärmt. Alsdann wird die überstehende farblose Flüssigkeit abdekantiert und das noch mit etwas Zink verunreinigte feine rote Kupferpulver dreimal mit je 50 ccm zirka 10%iger Schwefelsäure unter schwachem Erwärmen digeriert, abgesaugt und auf der Nutsche zuerst mit 50 ccm kaltem Wasser dann noch feucht mit 50 ccm Alkohol nachgewaschen. Ohne es vollständig trocken zu saugen, bringt man das Pulver zur Trocknung zwischen Filtrierpapier in einen Schwefelsäure-Vakuumexsikkator, dessen Luftinhalt man zweckmäßigerweise durch Wasserstoff oder Leuchtgas verdrängt. Beim Auswaschen, Absaugen und Trocknen muß man längere Berührung mit dem Luftsauerstoff vermeiden, da das feinverteilte Kupfer leicht oxydiert wird und dann z. B. für organische Reduktionszwecke unbrauchbar wird.
Ausbeute: Etwa 24 g.
Eigenschaften: Braunrotes, mattes, feines Pulver, das beim Drücken Metallglanz annimmt.
Vorgang: $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$
Literatur: Schm. I, 702; E. I, 401.

58. Cuprum aluminatum

Kupferalaun

Ausgangsstoffe: 17 g Alaun (Präp. 125),
16 g Kupfersulfat (Präp. 63),
16 g Kaliumnitrat,
1 g Kampfer.
Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/3).

Ausführung: Man mischt je 16 g fein gepulvertes Kupfersulfat, Alaun und Kaliumnitrat sehr sorgfältig und schmilzt die Mischung in einer Porzellanschale unter Umrühren mit einem starken Thermometer bei etwas über 100°. Der eben noch fließenden Schmelze mischt man mit einem erwärmten Glas- oder Porzellanspatel den mit 1 g Alaun sorgfältig gemischten Kampfer zu und gießt das Ganze schnell in Platten oder in eine Stäbchenform.

Ausbeute: —.

Eigenschaften: Grünblaue, nach Kampfer riechende Stücke, die in 16 T. Wasser bis auf einen geringen Rückstand von Kampfer löslich sind. Es darf keine ungleichartigen Teile erkennen lassen.

Vorgang: Es handelt sich nicht um eine chemische Verbindung, sondern um eine Mischung der Komponenten.

Literatur: H. I, 1150.

59. Cuprum-Ammonium sulfuricum

Cuprum sulfuricum ammoniatum,
Kupferammoniumsulfat, Tetrammincuprisulfat


$[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O = 245{,}2$

Ausgangsstoffe:

50 g krist. Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) (Präp. 63),
150 g Ammoniakflüssigkeit (10%ig),
300 ccm Alkohol (95%ig).

Geräte: Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 bzw. 3—4 Tage (1/4).

Ausführung: Das Kupfersulfat wird in 150 ccm Wasser gelöst, mit dem Ammoniak vermischt und diese Mischung in 300 ccm Alkohol eingegossen. Hierbei fällt das Salz feinkristallinisch aus. Will man es in größeren lasurblauen Kristallen erhalten, so überschichtet man in einem weithalsigen Stöpselglase von 750—1000 ccm Inhalt die Kupfersulfatammoniakmischung vorsichtig mit dem Alkohol und läßt einige Tage stehen. Trocknen ohne Anwendung von Wärme.

Ausbeute: 35—40 g.

Eigenschaften: Lasurblaues kristallinisches Pulver oder Prismen, die sich an der Luft unter Abspaltung von H_2O und NH_3 zersetzen, wobei der Körper erst blasser, dann grünlich wird. Löslich in 1,5—2 T. H_2O zu einer tiefblauen, alkalisch reagierenden Flüssigkeit.

Vorgang: Aus $CuSO_4$ und NH_3 bildet sich durch Addition obiges Komplexsalz, das nach der neueren Nomenklatur auch Tetrammincuprisulfat genannt wird.

Literatur: B. I, 616.

60. Cuprum monochloratum

Kupferchlorür, Cuprochlorid

$CuCl = 99$

Ausgangsstoffe: 50 g Kupfersulfat (Präp. 63),
50 g Kupferdrehspäne,
100 g Ammoniumchlorid,
10 g Eisessig,
etwas Alkohol und Äther.

Geräte: Rund- oder Stehkolben 1000, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: In einem Kolben erhitzt man das Kupfersulfat mit dem Salmiak und 500 ccm Wasser, bis die Lösung farblos geworden ist. Dann filtriert man schnell durch ein Faltenfilter in etwa 750 ccm Wasser hinein, dem man zur besseren Beständigkeit des Chlorürs 10 g Eisessig zugesetzt hat. Zweckmäßigerweise benutzt man einen hohen Standzylinder, damit die Flüssigkeitsoberfläche so klein wie möglich ist. Nach dem Erkalten unter Luftabschluß scheidet die Flüssigkeit schöne Tetraeder des Chlorürs aus, die man abdekantiert, schnell absaugt, mit wenig kaltem, ausgekochtem, destilliertem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther nachwäscht. Getrocknet wird im Vakuum über konz. Schwefelsäure und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Ausbeute: 37—38 g.

Eigenschaften: Weißes kristallines Pulver, das sich an der Luft unter Grünfärbung leicht oxydiert. In Wasser sehr wenig löslich, aus der heißen konzentriert salzsauren Lösung kristallisiert es in Tetraedern.

Vorgang: $CuSO_4 + 2\,NH_4Cl + Cu = 2\,CuCl + (NH_4)_2SO_4$

Literatur: E. I, 405.

61. Cuprum oxydatum

Kupferoxyd, Cuprioxyd

$CuO = 79{,}2$

Ausgangsstoffe:

1. 50 g Kupferschnitzel- oder Drehspäne,
   450 g reine Salpetersäure (25%ig; D = 1,185).
2. 100 g Kupfersulfat, krist. (Präp. 63),
   400 g Kalilauge (15%ig).

Geräte: 1. Steh- oder Rundkolben 1000, hessischer Tiegel, Saugflasche 1000 und mittlere Nutsche.

2. Dasselbe, dazu Filtrierstutzen 1500—2000.

Dauer: 1 Tag (½).

1. Darstellungsweise:

Ausführung: Das Kupfer wird zunächst durch Bürsten mit verdünntem Ammoniak, Sand und Wasser oberflächlich gereinigt und dann in einem Literkolben durch Erwärmen mit 450 g reiner Salpetersäure (25%ig, D = 1,185) gelöst. Die Lösung wird nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser filtriert und in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft. In einem geräumigen hessischen Tiegel wird der Rückstand schließlich geglüht, bis er vollständig schwarz und trocken erscheint. Nach dem Erkalten wird das Oxyd mit Wasser ausgewaschen, abgesaugt, getrocknet und zerrieben.

Ausbeute: 55—58 g.

2. Darstellungsweise:

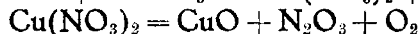
Ausführung: 100 g Kupfersulfat werden in 1000 ccm Wasser gelöst und die heiße Lösung in 400 g Kalilauge (Liq. Kal. caust. 15%ig) gegossen. Der Niederschlag wird nach gutem Absetzen abdekantiert und so lange mit heißem Wasser, zuletzt auf der Nutsche, ausgewaschen, bis in dem Waschwasser mit $BaCl_2$ kein Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Trocknen wird in einem hessischen Tiegel auf schwache Rotglut erhitzt.

Ausbeute: 27—29 g.

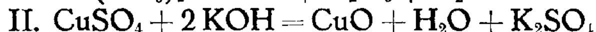
Eigenschaften: Schwarzes, schweres amorphes Pulver, unlöslich in H_2O und Alkohol.

Prüfung: Zu prüfen ist auf Cl' mit $AgNO_3$, auf $Fe^{\cdots}$ mit NH_3, auf NO_3' mit $FeSO_4$ und H_2SO_4 wie üblich. Der wäßrige Auszug darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen (Alkalien).

Vorgang: I. $3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$



$Cu(NO_3)_2 = CuO + N_2O_3 + O_2$

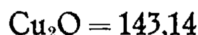


II. $CuSO_4 + 2\,KOH = CuO + H_2O + K_2SO_4$

Literatur: B. I, 613.

62. Cuprum oxydulatum

Kupferoxydul



$Cu_2O = 143{,}14$

Ausgangsstoffe: 55 g Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) (Präp. 63),
25 g salzsaures Hydroxylamin (Präp. 155),
55 g Kaliumhydroxyd,
etwas Alkohol und Äther.

Geräte: Filtrierstutzen 2000, Stehkolben oder Erlenmeyer 750, mittlere Saugflasche, kleine Nutsche.

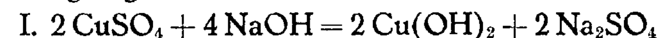
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man mischt in dem Filtrierstutzen eine klare eiskalte Lösung von 55 g Kupfersulfat in 500 ccm Wasser und von 25 g salzsaurem Hydroxylamin in 125 ccm Wasser. Unter Kühlung mit Wasser oder durch hineingeworfene Eisstücke und unter gutem Umrühren läßt man eine eisgekühlte Lösung von 55 g Kaliumhydroxyd in 750 ccm Wasser langsam einfließen. Die gelbe Abscheidung von Cuprooxyd setzt sich gut zu Boden. Sie wird nach 1 Stunde nach dem Abgießen der Flüssigkeit unter Dekantieren (Schrägstellen des Stutzens!) viermal mit salzsäurehaltigem Wasser und dann so lange mit reinem Wasser gewaschen, bis in einer Probe der Waschflüssigkeit weder Cl' noch SO_4'' nachweisbar ist. Schließlich wird abgesaugt, mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und Äther nachgespült und im Vakuumexsikkator getrocknet, wobei die Farbe etwas nachdunkelt.

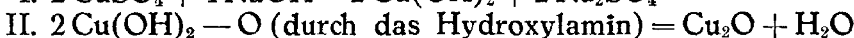
Ausbeute: Etwa 14 g.

Eigenschaften: Orangerotes bis rotes Pulver, unlöslich in H_2O und organischen Lösungsmitteln.

Vorgang:



I. $2\,CuSO_4 + 4\,NaOH = 2\,Cu(OH)_2 + 2\,Na_2SO_4$



II. $2\,Cu(OH)_2 - O$ (durch das Hydroxylamin) $= Cu_2O + H_2O$

Literatur: Bi. 54.

63. Cuprum sulfuricum

Cuprisulfat, Kupfersulfat, Kupfervitriol



$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O = 249{,}72$

Ausgangsstoffe: 30 g Kupferschnitzel oder Drehspäne,
50 g konz. Schwefelsäure,
75 g Salpetersäure, 25%ig, D = 1,145—1,148.

Geräte: Kolben 1000.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: Die Kupferschnitzel (30 g) werden durch Abreiben mit Sand und verdünntem Ammoniak gereinigt und in einem Literkolben mit einem Gemisch von 50 g konz. Schwefelsäure, 75 g reiner Salpetersäure (25%ig) und 250 ccm Wasser bis zur Lösung erwärmt. Die filtrierte Lösung wird zur Entfernung der Salpetersäure in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand in etwa der gleichen Menge heißen Wassers gelöst und zur Kristallisation beiseite gestellt. In der Mutterlauge verbleiben die Verunreinigungen, wie Fe, Zn usw.

Ausbeute: 140—150 g.

Eigenschaften: Blaue, durchscheinende, wenig verwitternde Kristalle, löslich in etwa 3 T. H_2O (20°) sowie in etwa 0,8 T. siedendem H_2O. In Weingeist fast unlöslich.

Prüfung: DAB. 6, S. 191.

Vorgang: $3\,Cu + 3\,H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = 3\,CuSO_4 + 4\,H_2O + 2\,NO$

Literatur: B. I, 615.

Anschlußpräparate: Cupr. reduct. 57,
Cupr. Ammon. sulf. 59,
Cupr. oxydat. 61,
Cupr. monochlorat. 60,
Cupr. oxydulat. 62,
Cupr. aluminat. 58.

64. Argentum

Silber-Rückgewinnung aus Resten

Ausgangsstoffe: Im Laboratorium gesammelte Silberfällungen, bestehend aus AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, AgSCN, metallischem Ag usw.

Geräte: —.

Dauer: Einige Tage (1/2).

Ausführung: Die Rückstände werden abfiltriert, mit Wasser in ein Becherglas gespritzt und nach Zusatz von HCl einige Zeit gekocht. Dann wird wieder filtriert, mit Wasser nachgewaschen, wieder in ein Becherglas gespritzt und mit sehr verdünnter HCl zu einem dünnen Brei angerührt. In diesen Brei legt man einige Zinkstangen (rein, Pb-frei) oder Streifen von Aluminiumblech und läßt einige Stunden stehen. Die Reaktion der Ag-Halogenide ist beendet, wenn das Ag eine gleichmäßige, grauschwarze Farbe angenommen hat. Hierauf nimmt man die Zn-Stangen heraus, spült sie mit Wasser ab, wäscht das Ag zunächst durch Dekantieren einige Male mit Wasser aus, um es dann wiederholt mit verdünnter Salzsäure einige Zeit zu erwärmen, damit jede Spur Zn (Al) entfernt wird. Durch sorgfältiges Auswaschen wird alsdann das reduzierte, fein verteilte Ag — das sogenannte molekulare Ag — von HCl und und $ZnCl_2$ vollständig befreit und auf dem Wasserbade getrocknet. Enthält das Silber noch Filterreste oder andere organische Stoffe, so wird es zweckmäßigerweise in verdünnter Salpetersäure gelöst und die filtrierte Lösung nochmals mit Salzsäure ausgefüllt. Das Chlorsilber wird dann entweder wie oben mit Zn oder Al reduziert oder auch auf folgende sehr empfehlenswerte Weise verarbeitet: Man löst das dekantierte und gewaschene Chlorsilber noch feucht in siedender Natronlauge (15%ig) und kocht so lange unter Zusatz

einiger Kubikzentimeter Traubenzuckerlösung, bis sich eine filtrierte, ausgewaschene Probe des gefällten Ag klar in verdünnter HNO_3 löst; dann wird das Ag abfiltriert oder dekantiert, mit Wasser gewaschen, einige Male mit konz. Ammoniak digeriert, wieder mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Vorgang: $2\,AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2\,Ag$

Literatur: E. I, 412; Schm. I, 742.

Anschlußpräparat: Silbernitrat 66.

65. Argentum colloidale

Kolloides Silber

Ag = 107,88

Ausgangsstoffe: 16,9 g Zitronensäure,
34,5 g kristallisiertes Natriumkarbonat,
15,0 g Ferrosulfat (Präp. 213),
5,0 g Silbernitrat (Präp. 66),
Alkohol (96%ig).

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 16,9 g Zitronensäure werden in etwa 20 ccm Wasser gelöst und vorsichtig in einem tariertem Becherglase (250) mit kristallisiertem Natriumkarbonat ($Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$) neutralisiert (theor. 34,5 g). Nach dem vollständigen Verjagen der Kohlensäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade bringt man das Gewicht des Inhalts mit Wasser auf 82,1 g. Diese Lösung mischt man mit 50 ccm einer 30%igen Ferrosulfatlösung und gießt das kalte Gemisch unter Umrühren in 50 ccm 10%ige Silbernitratlösung. Den entstehenden Niederschlag von kolloidalem Silber läßt man absitzen, wäscht ihn durch dreimaliges Dekantieren mit je 50 ccm verdünnter Natriumzitratlösung (in obiger Weise herzustellen und zu verdünnen), löst schließlich in wenig reinem Wasser und fällt das Silber durch Zusatz des doppelten Volumens 96%igen Alkohols wieder aus. Diese Reinigung wiederholt man nochmals. Den Niederschlag bringt man nun am besten in eine Kristallisierschale, läßt bei etwa 30° die Hauptmenge des Alkohols verdunsten und trocknet schließlich im Vakuumexsikkator. Selbst bei dieser schonenden Behandlung geht das kolloide Silber sehr leicht in die irreversible Form über. Haltbarere Präparate bekommt man bei Verwendung eines Schutzkolloides. Man stellt sich die $AgNO_3$-Lösung dann so her, daß man 30 ccm 2%ige Gummiarabikum- oder eine klare Hühnereiweißlösung mit 20 ccm 25%iger $AgNO_3$-Lösung mischt und dann weiter verfährt wie oben. Man bringt in den Vakuumexsikkator.

Ausbeute: 2,8—3,0 g.

Eigenschaften: Schwarzbraunes oder blauschwarzes, metallisch glänzendes Pulver, das sich mit brauner Farbe in Wasser kolloid löst. Das Präparat ist nicht lange haltbar.

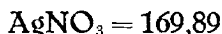
Gehalt: 96—97,2% Ag.

Vorgang: Infolge des stärker elektropositiven Charakters des Eisens scheidet dieses das Silber aus seinen Lösungen als Metall aus. Diese Ausscheidung erfolgt bei Gegenwart von Stabilisatoren (z. B. Natriumzitrat) oder von Schutzkolloiden (z. B. Eiweißstoffen) in äußerst fein verteilter Form (Kolloide). Wenn sich das Kolloid nach der Abscheidung in Wasser wieder auflöst, nennt man es reversibles, andernfalls irreversibles Kolloid. Beim Aufbewahren geht das nach obiger Vorschrift dargestellte Silber in letztere Form über.

Literatur: H. I, 531; Schm. I, 745.

66. Argentum nitricum

Silbernitrat, salpetersaures Silber, Höllenstein



$AgNO_3 = 169,89$

Ausgangsstoffe: Silbermünzen,
Salpetersäure (25%ig), D = 1,145,
reine Salzsäure (25%ig),
Zink in Stangenform.

Geräte: —.

Dauer: 1—2 Tage (½).

Ausführung:

1. Nasses Verfahren:

Die zerkleinerten Silbermünzen werden in einem geräumigen Glaskolben mit aufgesetztem kleinen Trichter, um Spritzverluste zu vermeiden, mit der 3—4fachen Menge reiner 25%iger Salpetersäure übergossen und zunächst in der Kälte, dann auf dem Wasserbade bis zur eingetretenen Lösung digeriert. Die Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert und daraus durch Zusatz von reiner Salzsäure das Ag als AgCl ausgefällt. Dieses wird mehrmals durch Dekantieren mit heißem und kaltem Wasser ausgewaschen und noch feucht in eine Porzellanschale gebracht, mit der 4fachen Menge verdünnter Schwefelsäure angerührt und eine saubere Stange metallisches Zink hineingelegt. Wenn die Umsetzung beendet ist, gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, beseitigt die fremden Metalle durch mehrmaliges Erwärmen des reduzierten Silbers mit verdünnter Salzsäure und dann das eventuell noch unzersetzt vorhandene Chlorsilber durch Auswaschen mit Ammoniak, wäscht endlich das Silber mit Wasser und trocknet.

Dieses reine pulverförmige Silber löst man in etwas mehr als der dreifachen Menge Salpetersäure (D = 1,145) wie oben auf, filtriert nötigenfalls und dampft die klare, farblose Lösung, von der eine Probe durch Ammoniak nicht gebläut werden darf, in einer Porzellanschale entweder bis zur Kristallisation, oder der Einfachheit halber bis zur Trockene ein. Das weiße Kristallmehl muß sich klar in Wasser lösen, andernfalls war zu hoch erhitzt worden, und das Eindampfen muß nochmals unter Zusatz von wenig Salpetersäure wiederholt werden.

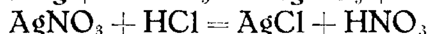
2. Trockenes Verfahren:

Die Silbermünzen werden wie oben gelöst, die Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand in einem großen Porzellantiegel so lange geschmolzen, bis aus der bei möglichst gelinder Hitze in geschmolzenem Zustande gehaltenen Substanz keine Gasbläschen mehr aufsteigen, oder bis eine Probe in wenig Wasser gelöst, ein farbloses Filtrat gibt, das sich auf Zusatz von Ammoniak nicht bläut. Enthält die Legierung mehr als 10% Cu, so muß die Auflösung der Schmelze nochmals abgedampft und geschmolzen werden. Die Schmelze wird schließlich in Wasser gelöst, filtriert und wie bei 1. angegeben, auf Silbernitrat verarbeitet.

Ausbeute: Quantitativ.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 75.

Vorgang: ad 1. $3\,Ag + 4\,HNO_3 = 3\,AgNO_3 + NO + 2\,H_2O$


$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$


$2\,AgCl + Zn = 2\,Ag + ZnCl_2$

ad 2. $AgNO_3$ beim Erhitzen stabil


$Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO + N_2O_3 + O_2$

Literatur: B. I, 423. Siehe auch Präp. 64.

67. Aurum colloidale

Kolloides Gold

Au = 197,2

Ausgangsstoffe: 2,5 ccm Goldchloridlösung (1%ig),
2,68 ccm 0,2 n Kaliumkarbonatlösung,
0,125 ccm 1%ige Oxalsäurelösung,
3 ccm Formaldehydlösung (1%ig).

Geräte: Jenaer Rundkolben 500.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Zur Bereitung einer kolloiden Goldlösung bringt man in einen Jenaerkolben (500), der mit Königswasser und dann mit heißem Wasserdampf gereinigt ist, 250 ccm Aqua bidestillata. Dieses Wasser muß zur zweiten Destillation in einem gläsernen

Kolben, worin sich ein bleistiftdickes und etwa 10 cm langes Stäbchen aus Zinn befindet, destilliert werden. Das Wasser wird aufgekocht und während des Erwärmens werden 2,5 ccm einer 1%igen Goldchloridlösung (Merck), 2,68 ccm einer 1,38%igen (= 0,2 n) Kaliumkarbonatlösung und 0,125 ccm einer 1%igen Oxalsäurelösung zugegeben. Unmittelbar nach dem Kochen wird die Flamme entfernt, und dann unter kräftigem Umschütteln 3 ccm 1%ige Formaldehydlösung zugefügt. Alle Chemikalien müssen sehr rein sein.

Eigenschaften: Klare rubinrote Lösung.

Vorgang: Durch die Reduktionswirkung des Formaldehyds erfolgt die Ausscheidung des Goldes in fein verteilter kolloider Form.

Literatur: Pharm. Weekbl. 1936, **73**, 614.

II. Gruppe:
Magnesium, Kalzium, Strontium, Barium

68. Magnesium bromatum

Magnesiumbromid



$MgBr_2 \cdot 6\,H_2O = 292$

Ausgangsstoffe:

100 g Bromwasserstoffsäure (25%ig) (Präp. 191),
etwa 6 g Magnesiumoxyd.

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man neutralisiert in einer Porzellanschale die Bromwasserstoffsäure (100 g 25%ige) mit Magnesiumoxyd (etwa 6 g), filtriert und dampft zur Sirupdicke ein. Nach längerem Stehen im Exsikkator erstarrt der Rückstand kristallinisch. Er wird zerstoßen und sofort in ein Stöpselglas gebracht.

Ausbeute: Etwa 40 g.

Eigenschaften: Farblose, leicht zerfließende Kristallmasse, sehr leicht löslich in H_2O.

Vorgang: $2\,HBr + MgO = MgBr_2 + H_2O$

Literatur: H. II, 106.

69. Magnesium carbonicum ponderosum

Dichtes Magnesiumkarbonat

Zusammensetzung wechselnd:

z. B. $(MgCO_3)_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3\,H_2O$, oder $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4\,H_2O$

Ausgangsstoffe: 100 g Magnesiumsulfat,
120 g Natriumkarbonat, krist.

Geräte: Sandbad.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: Man löst das Magnesiumsulfat in 200 ccm kochendem Wasser, filtriert und verdampft unter Rühren nach Zusatz einer klaren Lösung von 120 g Soda in 200 ccm kochendem Wasser auf dem Sandbade zur Trockene. Der Rückstand wird zweimal 1/2 Stunde lang mit je 400 ccm kochendem Wasser digeriert, abdekantiert, der Rückstand abgesaugt und auf der Nutsche so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Bariumchlorid keine Fällung oder Trübung mehr gibt. Das Karbonat wird dann bei höchstens 80 bis 90° getrocknet und verrieben.
Ausbeute: 39—40 g.
Eigenschaften: Weiches, körniges Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol.
Prüfung: DAB. 6, S. 415.
Literatur: B. II, 229.

70. Magnesium peroxydatum

Magnesiumsuperoxyd

$MgO_2[+MgO] = 56,32$

Ausgangsstoffe: 25 g Magnesiumsulfat,
50 g Wasserstoffperoxydlösung (30%ig),
70 g Natronlauge (15%ig), DAB. 6.
Geräte: Filtrierstutzen 1000, großer Trichter, etwa 15 cm.
Dauer: 1 Tag.
Ausführung: Das Magnesiumsulfat wird in etwa 1 l Wasser gelöst, die H_2O_2-Lösung hinzugegeben und hierauf mit 70 g Natronlauge, DAB. 6, versetzt. Der hierdurch gebildete schleimige Niederschlag wird möglichst bald, am besten auf großem gewöhnlichen Filter abfiltriert, 2—3mal mit H_2O ausgewaschen, auf einen Tonteller gestrichen und im Vakuumexsikkator getrocknet.
Ausbeute: 9—10 g eines etwa 25%igen Präparates.
Eigenschaften und Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 417.
Vorgang: I. $MgSO_4 + 2\,NaOH = Mg(OH)_2$
II. $Mg(OH)_2 + H_2O_2 = MgO_2 + H_2O$
Literatur: Schm. I, 807.

71. Calcium bromatum

Kalziumbromid

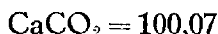
$CaBr_2 = 200$

Ausgangsstoffe:
65 g Bromwasserstoffsäure (25%ig) = 16,25 g HBr (Präp. 191), etwa 10 g Kalziumkarbonat.

Geräte: —.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: Die Bromwasserstoffsäure wird in einer Porzellanschale mit Kalziumkarbonat bis zum geringen Überschuß versetzt, die Lösung filtriert, Filter und Schale nachgewaschen und das Filtrat in einer Prozellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Trocknen im Exsikkator.
Ausbeute: Etwa 20 g.
Eigenschaften: Weiße, körnige Kristallmasse, an der Luft zerfließlich. Löslich in 0,7 T. H_2O, in 1 T. Alkohol. Wäßrige Lösung reagiert neutral.
Vorgang: $2\,HBr + CaCO_3 = CaBr_2 + H_2O + CO_2$
Literatur: H. I, 733.

72. Calcium carbonicum praecipitatum

Gefälltes Kalziumkarbonat, kohlensaurer Kalk



$CaCO_2 = 100{,}07$

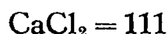
Ausgangsstoffe: 100 g Marmor, in kleinen Stücken,
300 g krist. Soda,
200 g rauchende Salzsäure (38%ig).
Geräte: Porzellanschale 1000, Filtrierstutzen 2000, Koliertuch, Saugflasche 1000, große Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/2).
Ausführung: In eine in der Porzellanschale befindliche Mischung von 300 ccm 25%iger oder 200 g rauchender 38%iger Salzsäure und 500 ccm gewöhnlichem Wasser trägt man bis zur Sättigung den kleingeschlagenen, sauberen Marmor ein, der dabei fast vollständig gelöst wird, erhitzt kurz zur Vertreibung der Kohlensäure und fügt nach dem Abkühlen zur Oxydation und Ausfällung des Eisens eine Anreibung von 5 g Chlorkalk mit 100 ccm Wasser hinzu, digeriert einige Stunden, filtriert und fällt das Filtrat durch eine filtrierte Lösung von 300 g krist. Soda in 1200 ccm gewöhnlichem Wasser aus. Nach einer Stunde wird mehrmals durch Dekantieren mit gewöhnlichem Wasser gewaschen, durch ein Tuch koliert, mit dest. Wasser weitergewaschen und schließlich auf einer Nutsche abgesaugt. Getrocknet wird bei 80—100°.
Ausbeute: 90—95 g.
Eigenschaften: Weißes, mikrokristallinisches, in H_2O unlösliches Pulver.
Prüfung: DAB. 6, S. 119.
Vorgang: I. $CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$
II. $CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl$

Bemerkungen: Sehr gut ist zur Darstellung auch die erschöpfte Lösung eines Kohlensäure-Kipps in gleicher Weise zu verarbeiten.

Literatur: B. I, 492.

73. Calcium chloratum

Kalziumchlorid, Chlorkalzium



$CaCl_2 = 111$

Ausgangsstoffe: Erschöpfte salzsaure Flüssigkeit des Kohlensäure-Kipp.

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (½).

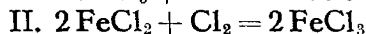
Ausführung: Man neutralisiert die obige salzsaure Lösung (1 l) vollends durch Erwärmen mit Marmor (Gleichung I), macht dann wieder mit Salzsäure schwach sauer, versetzt mit etwa 100 ccm Chlorwasser zur Oxydation des Eisens (Gleichung II), oder leitet einige Minuten Chlor ein und fügt Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion zu. Die Flüssigkeit wird einige Zeit digeriert (Gleichung III), dann filtriert oder koliert, genau mit Salzsäure neutralisiert und zur Kristallisation eingedampft. Auf diese Weise erhält man das Salz $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Will man wasserfreies Chlorid herstellen, dann dampft man die $CaCl_2$-Lösung zur Trockene und entwässert unter Umrühren durch schwaches Glühen. Das Chlorkalzium wird dann grob zerstoßen und in dicht schließenden Gläsern aufbewahrt.

Eigenschaften: Das kristalline Salz bildet große hexagonale sechsseitige Säulen, die bei 29° schmelzen. In H_2O löst es sich leicht unter Wärmeabsorption (Kältemischung!), auch in Alkohol ist es löslich. Beim Erhitzen geht das Salz zunächst in ein Hydrat mit 4, dann mit $2\,H_2O$, dann in das Anhydrid über, das in der Rotglühhitze bei 723° schmilzt. Beim Liegen an der Luft zerfließt das kristallisierte, wie das wasserfreie Salz.

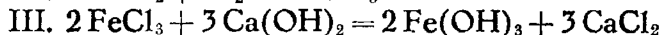
Vorgang:



I. $CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$



II. $2\,FeCl_2 + Cl_2 = 2\,FeCl_3$

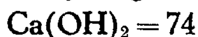


III. $2\,FeCl_3 + 3\,Ca(OH)_2 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CaCl_2$

Literatur: E. I, 369.

74. Calcium hydroxydatum

Kalziumhydroxyd, gelöschter Kalk



$Ca(OH)_2 = 74$

Ausgangsstoffe: Kalziumoxyd (Präp. 77).

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: In einer Porzellanschale besprengt man 1 T. gebrannten Kalk mit 1/2 T. Wasser. Hierbei zerfällt der Kalk zu einem weißen Pulver. Es wird zerrieben und im gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

Ausbeute: Aus 10 g CaO etwa 13 g $Ca(OH)_2$.

Eigenschaften: Zartes, weißes Pulver.

Vorgang: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

Literatur: E. I, 367.

75. Calcium hypophosphorosum

Kalziumhypophosphit, unterphosphorigsaures Kalzium

$Ca(H_2PO_2)_2 = 170$

Ausgangsstoffe:

20 g gelber Phosphor,
120 g Kalziumoxyd (gebrannter Kalk), (Präp. 77).

Geräte: Langhalsrundkolben 1000, Baboblech, Saugflasche 500, 100, mittlere und kleine Nutsche, Kohlensäure-Kipp.

Dauer: 1 1/2—2 Tage (1/2).

Ausführung: 120 g Kalk werden im Kolben mit 600 ccm Wasser gelöscht und nach dem vollständigen Zerfallen auf dem Babotrichter zum Sieden erhitzt. Inzwischen werden 20 g gelber Phosphor in einer kleinen Schale unter Wasser abgewogen und ebenso in Stücke geschnitten. Man bringt nun mittels einer Pinzette den Phosphor so in die siedende Kalkmilch, daß die Stückchen nicht im Kolbenhals haften bleiben und erhitzt mit aufgesetztem Trichter so lange lebhaft zum Sieden, als noch freier P vorhanden ist (6—10 Stunden). Das abdampfende Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Alsdann wird abgesaugt, der Filterrückstand nochmals in dem Kolben 3 bis 4 Stunden mit 400 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, um den oft in dem Brei noch vorhandenen feinverteilten P umzusetzen, wieder abgesaugt und mit 50—100 ccm nachgewaschen. In das auf 70—80° erhitzte Filtrat wird Kohlendioxyd eingeleitet, bis die Lösung nicht mehr alkalisch reagiert, und nach kurzem Aufkochen filtriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade auf etwa 200 ccm eingedampft, nochmals filtriert und weiter bis zur Kristallisation eingedampft. Ist das Salz noch nicht ganz rein, dann wird es nochmals aus ganz wenig Wasser (3—4 T.) umkristallisiert.

Ausbeute: 18—22 g.

Eigenschaften: Weißes, feinkristallines, luftbeständiges Pulver, löslich in etwa 8 T. H_2O, unlöslich in Weingeist. Es wirkt stark reduzierend.

Prüfung: DAB 6, S. 123.

Vorgang: $8P + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O = 3Ca(H_2PO_2)_2 + 2PH_3$
Wegen des bei der Reaktion entstehenden höchst giftigen Phosphorwasserstoffs, der sich zum Teil selbst entzündet, muß die Umsetzung unter einem gut ziehenden Abzug oder im Freien ausgeführt werden.

Bemerkungen: In gleicher Weise erhält man **Bariumhypophosphit**. Man verwendet für 20 g Phosphor 150 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

Literatur: H. I, 746; E. I, 268.

Anschlußpräparate: Kaliumhypophosphit 46,
Manganhypophosphit 200,
Natriumhypophosphit 19,
Eisenhypophosphit 204.

76. Calcium jodatum

Kalziumjodid

$CaJ_2 = 294$

Ausgangsstoffe:

80 g Jodwasserstoffsäure (25%ig) oder
125 g Jodwasserstoffsäure (10%ig) (Präp. 193),
5 g Kalziumkarbonat (Präp. 72).

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Analog der Darstellung von Kalziumbromid, Präp. 71.

Ausbeute: Etwa 14 g.

Eigenschaften: Weißes, sehr hygroskopisches, kristallinisches Pulver. Leicht löslich in H_2O und wasserhaltigem Alkohol. Wird an der Luft unter Abscheidung von Jod gelb.

Vorgang: Analog Präp. 71.

Literatur: H. I, 748.

77. Calcium oxydatum e marmore

Kalziumoxyd

$CaO = 56$

Ausgangsstoffe: Reiner Marmor.

Geräte: Großer Porzellantiegel, Glühofen.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man zerstößt reine Stücke Marmor in etwa erbsengroße Stücke und glüht längere Zeit in Mengen von 10—15 g in einem Porzellantiegel im Glühofen. Das CaO ist in einem gut verschlossenen Gefäß aufzubewahren, da es begierig CO_2 anzieht.

Ausbeute: Etwa die Hälfte des angewandten Marmors.

Eigenschaften: Vollkommen weißes Pulver oder weiße Stücke.

Prüfung: 5 g geben mit 4 ccm H_2O gelöscht einen dicken Brei, der sich in verdünnter HCl, unter Zurücklassung von nur wenig Sand, ohne erhebliches Aufbrausen löst. Ein Teil der Lösung gibt beim Übersättigen mit NH_3 nur einen geringen Niederschlag von $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$, der andere Teil zeigt auf Zusatz von $BaCl_2$-Lösung nur eine Trübung.

Vorgang: $CaCO_3 = CaO + CO_2$

Literatur: E. I, 366.

Anschlußpräparat: Kalziumhydroxyd 74.

78. Calcium phosphoricum

Sekundäres Kalziumphosphat

(Im wesentlichen $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O = 172{,}15$)

Darstellung des offizinellen Präparates siehe DAB. 6, S. 125.

79. Calcium phosphoricum tribasicum

Trikalziumphosphat, tertiäres Kalziumphosphat

$Ca_3(PO_4)_2 = 310$

Ausgangsstoffe:

100 g Marmor,
500 g verd. Salzsäure (12,5%ig),
360 g Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$) (Präp. 26),
170 g verd. Ammoniak (10%ig),
2 g Bromwasser,
1 g Kalziumkarbonat, gefällt.

Geräte: Porzellanschale 2500, oder unverletzter Emailletopf, Filtrierstutzen 3000, Koliertuch, große Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man behandelt 100 g Marmor in einer Porzellanschale mit 500 g verdünnter Salzsäure, erwärmt, wenn die CO_2-Entwicklung schwächer geworden ist, bis kein CO_2 mehr entweicht und die Lösung Lackmuspapier nur noch schwach rötet. Dann setzt man 1,5—2 ccm Bromwasser und 1 g gefälltes Kalziumkarbonat zu, erwärmt bis der Geruch verschwunden ist und filtriert.

Das Filtrat wird unter Umrühren versetzt mit einer Lösung von 360 g krist. Natriumphosphat in 1800 ccm Wasser und 170 g verd. Ammoniak (10%ig). Die Mischung wird zum Sieden erhitzt, der Niederschlag nach dem Erkalten abdekantiert, mit Wasser mehrmals aufgerührt, schließlich auf einem Koliertuch gesammelt und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis eine Probe der Waschflüssig-

keit nach dem Ansäuern mit HNO_3 und Zusatz von $AgNO_3$ nur noch eine Opaleszenz gibt. Dann wird auf einer großen Nutsche abgesaugt und bei 35—40° getrocknet.

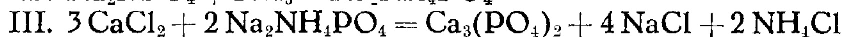
Ausbeute: 275—300 g.

Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver, unlöslich in kaltem H_2O, von siedendem Wasser wird es allmählich teilweise zerlegt, indem sich ein unlösliches basisches Salz und lösliches primäres Phosphat bildet. Durch Glühen wird es nicht verändert. Beim Befeuchten mit $AgNO_3$ wird es gelb gefärbt durch Bildung von Silberphosphat, Ag_3PO_4, auch noch nach dem Glühen, zum Unterschiede vom sekundären Phosphat des DAB. 6.

Vorgang:


I. $CaCO_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$

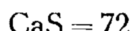

II. $Na_2HPO_4 + NH_3 = Na_2NH_4PO_4$


III. $3\,CaCl_2 + 2\,Na_2NH_4PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + 2\,NH_4Cl$

Literatur: H. I, 758; siehe auch DAB. 6, S. 125.

80. Calcium sulfuratum (crudum)

Kalziumsulfid. Schwefelkalzium


$CaS = 72$

Ausgangsstoffe:

50 g gebrannter Gips (Calcium sulfuricum ustum),
9 g Holzkohlepulver,
12,5 g Kolophonium.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: In gleicher Weise wie das Bariumsulfid (Präp. 97). Das Präparat enthält noch größere Mengen Sulfat.

Eigenschaften: Graugelbliches oder schwach rötliches Pulver von alkalisch schwefligem Geruch. Mit H_2O befeuchtet bläut es Lackmuspapier. In H_2O ist es wenig löslich unter Bildung von $Ca(SH)_2$ und $Ca(OH)_2$. Mit verdünnter Essigsäure entwickelt es lebhaft H_2S.

Literatur: H. I, 762.

81. Calcium tetraboricum

Kalziumborat, Borsaures Kalzium


$CaB_4O_7 \cdot 6\,H_2O = 304$

Ausgangsstoffe:

20 g Kalziumchlorid, krist. ($CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$) (Präp. 73),
34,8 g Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$) (Präp. 123).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Die 40° warme Lösung des Kalziumchlorids in 200 ccm Wasser wird mit einer ebenfalls warmen Lösung des Borax in 200 ccm Wasser unter Umrühren vermischt. Nach einiger Zeit wird das ausgeschiedene Kalziumborat abgesaugt, mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 27,5 g.

Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver, geschmacklos, in kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in Glyzerin.

Vorgang: $CaCl_2 + Na_2B_4O_7 = CaB_4O_7 + 2\,NaCl$

Literatur: H. I, 732.

82. Strontium bromatum

Strontiumbromid

$SrBr_2 \cdot 6\,H_2O = 355,5$

Ausgangsstoffe:

50 g reines Strontiumkarbonat,
220 g Bromwasserstoffsäure (25%ig) (Präp. 191).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Da die aus Strontianit gewonnenen Salze (Präp. 83) oft etwas Ba enthalten, das giftig ist, so muß man bei der Darstellung des zum medizinischen Gebrauch dienenden $SrBr_2$ von reinem Ba-freien $SrCO_3$ ausgehen. Dieses Karbonat löst man in 200 g Bromwasserstoffsäure (25%ig) und dampft die filtrierte Lösung zur Kristallisation auf ein kleines Volumen ein.

Ausbeute: Etwa 100 g.

Eigenschaften: Lange säulenförmige hygroskopische Kristalle, sehr leicht in H_2O (1 : 1) und auch in Alkohol löslich.

Vorgang: $SrCO_3 + 2\,HBr = SrBr_2 + H_2O + CO_2$

Literatur: H. II, 779.

83. Strontium chloratum

Strontiumchlorid

$SrCl_2 \cdot 6\,H_2O = 266,6$

Ausgangsstoffe: 100 g Strontianit-Mineral ($SrCO_3$),
zirka 360 g verd. Salzsäure (12,5%ig).

Geräte: Kleine Saugflasche und mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man verfährt wie bei der Darstellung von Bariumchlorid aus Witherit angegeben (Präp. 89), unter Verwendung von 360 g Salzsäure. Da Strontiumchlorid leichter in Wasser löslich ist als $BaCl_2$, löst man zum Umkristallisieren in weniger als 1 T. Wasser.

Ausbeute: 130—140 g.

Eigenschaften: Farblose, nadelförmige Kristalle, in weniger als 1 T. H_2O auch in Weingeist löslich, weniger zerfließlich als $CaCl_2$.

Vorgang: Siehe bei Barium chloratum (Präp. 89).

Literatur: H. II, 781.

84. Strontium jodatum

Strontiumjodid



$SrJ_2 \cdot 6\,H_2O = 449{,}5$

Ausgangsstoffe:

25 g reines Strontiumkarbonat,
175 g Jodwasserstoffsäure (25%ig) (Präp. 193).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man beachte das bei Strontium bromatum (Präp. 82) Gesagte. Das Karbonat wird in 175 g verd. Jodwasserstoffsäure gelöst, wobei etwas Karbonat ungelöst bleiben soll, filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Bei 30° schnell trocknen.

Ausbeute: 65—70 g.

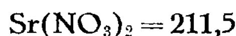
Eigenschaften: Farblose, bitter salzig schmeckende Kristalle, löslich in 0,6 T. H_2O, auch in Weingeist. An der Luft zerfließt es und färbt sich durch Ausscheidung von Jod gelb.

Vorgang: $SrCO_3 + 2\,HJ = SrJ_2 + H_2O + CO_2$

Literatur: H. II, 781.

85. Strontium nitricum

Strontiumnitrat



$Sr(NO_3)_2 = 211{,}5$

Ausgangsstoffe: 100 g Strontianit-Mineral ($SrCO_3$),
300 g Salpetersäure (25%ig).

Geräte: Kleine Saugflasche und mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

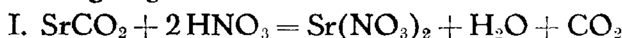
Ausführung: In gleicher Weise wie Bariumchlorid (Präp. 89) aus 90 + 10 g Strontianit unter Anwendung von 300 g Salpetersäure (25%ig). Vor dem Ausfällen des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist eine Oxydation mit Chlor-

wasser nicht nötig, da diese bereits durch die HNO_3 erfolgte. Umzukristallisieren aus ½ T. heißem Wasser.

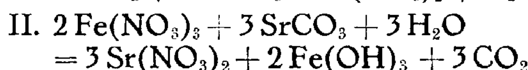
Ausbeute: 100—110 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, löslich in 5 T. kaltem, in ½ T. siedendem H_2O, wenig in verd., nicht in konz. Alkohol. Aus konz. Lösungen kristallisiert das Nitrat wasserfrei, aus verd. mit 4 und 5 Mol. H_2O.

Vorgang:



I. $SrCO_2 + 2\,HNO_3 = Sr(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$

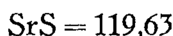


II. $2\,Fe(NO_3)_3 + 3\,SrCO_3 + 3\,H_2O$
$= 3\,Sr(NO_3)_2 + 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CO_2$

Literatur: H. II, 782.

86. Strontium sulfuratum

Strontiumsulfid, Schwefelstrontium



$SrS = 119{,}63$

Darstellung erfolgt in gleicher Weise wie Bariumsulfid (Präp. 97) aus Strontiumsulfat mit etwas mehr Kohle und Kolophonium. Das $SrSO_4$ stellt man durch Fällen einer Strontiumchloridlösung mit Schwefelsäure entsprechend dem Bariumsulfat (Präp. 98) her. Benutzt man zur Schmelze das in der Natur vorkommende $SrSO_4$, den Coelestin, so erhält man rohes SrS.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausbeute:
Eigenschaften:
Vorgang:
Literatur:
} Wie bei Präp. 97.

87. Barium bromicum

Bromsaures Barium, Bariumbromat



$Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O = 411$

und

88. Barium bromatum

Bariumbromid



$BaBr_2 \cdot 2\,H_2O = 333$

Ausgangsstoffe:

100 g Bariumhydroxyd $[Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O]$ (Präp. 92),
60 g Brom,
Bromwasserstoffsäure (Präp. 191).

Geräte: Rundkolben 3 l, Baboblech, große Saugflasche, mittlere Nutsche, Porzellanschale 1000—2000.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Zu einer warmen Lösung von 100 g Barythydrat in 3 l Wasser setzt man allmählich 60 g Brom und läßt einige Zeit stehen, bis die Hauptmenge des Broms gebunden ist. Dann erhitzt man auf einem Baboblech einige Zeit zum Sieden. Wenn nötig filtriert man und läßt abkühlen. Ein kleiner Teil des bromsauren Bariums scheidet mit aus. Das Filtrat wird auf etwa 300—500 ccm eingedampft und zur Kristallisation beiseite gestellt. Das ausgeschiedene Salz wird abgesaugt und dreimal mit wenig Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge kann man durch Eindampfen auf etwa 250 ccm noch eine weitere Portion gewinnen. Die letzte Mutterlauge enthält hauptsächlich Bariumbromid. Um dieses zu gewinnen, setzt man so viel Bromwasserstoffsäure (Präp. 191) zu, bis kein freies Brom mehr entsteht, bis also das vorhandene Bromat zu Bromid umgesetzt ist und dampft zur Kristallisation ein.

Ausbeute: I. 18—19 g Bromat und II. 60—65 g Bromid.

Eigenschaften: I. Kleine, glänzende Kristalle, löslich in 130 T. kaltem oder 25 T. siedendem Wasser.

II. Farblose Kristalle, luftbeständig, löslich in Wasser oder Alkohol.

Vorgang: $6\,Ba(OH)_2 + 12\,Br = Ba(BrO_3)_2 + 5\,BaBr_2 + 6\,H_2O$

Literatur: H. 1925 I, 628.

89. Barium chloratum

Bariumchlorid, Chlorbarium



$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O = 244{,}35$

Ausgangsstoffe: 100 g käufliches Witherit-Mineral ($BaCO_3$), 275 g verdünnte Salzsäure (12,5 %ig).

Geräte: Kleine Saugflasche, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man löst 90 g des fein gepulverten Minerals in etwa 275 g verdünnter Salzsäure (12,5 %ig), kocht einige Minuten nach Zusatz von Chlorwasser zur Oxydation eventuell vorhandenen Eisens und digeriert zur Fällung des Eisens mit den restlichen 10 g Witherit. Dieser darf sich nicht vollständig auflösen, andernfalls ist noch so viel zuzugeben, daß etwas ungelöst bleibt. Die Lösung wird filtriert, schwach mit Salzsäure angesäuert und zur Kristallisation eingedampft. Die Mutterlauge kann weiter eingedampft werden, sie enthält neben $BaCl_2$ die verunreinigten Chloride von Sr und Ca. Das abgesaugte und mit wenig kaltem Wasser ge-

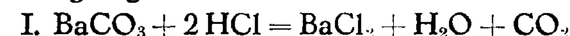
waschene $BaCl_2$ wird nochmals aus der doppelten Menge heißen Wassers umkristallisiert, wobei die Mutterlauge weiter konzentriert werden muß.

Ausbeute: 90—100 g $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$

Eigenschaften: Farblose, flache, vierseitige, rhombische Tafeln, die bei 100° ihr Wasser verlieren. Löslich in 2,5 T. H_2O von 15°, in 1,5 T. siedendem H_2O. In Alkohol fast unlöslich.

Prüfung: DAB. 6, S. 88.

Vorgang:


I. $BaCO_3 + 2 HCl = BaCl_2 + H_2O + CO_2$

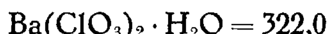

II. $2 FeCl_3 + 3 BaCO_3 + 3 H_2O = 3 BaCl_2 + 2 Fe(OH)_3 + 3 CO_2$

Literatur: E. I, 378; B. I, 453; H. I, 639.

Anschlußpräparat: Bariumsulfat 98.

90. Barium chloricum

Bariumchlorat. Chlorsaures Barium


$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O = 322{,}0$

Ausgangsstoffe: 50 g Kali chloricum (Präp. 40),
30 g Ammonsulfat,
40—50 g Bariumhydroxyd (Präp. 92),
etwa 250 ccm vergällter Alkohol (80%ig).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche, Destillierkolben 250, Kohlensäure-Kipp.

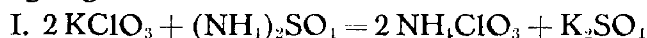
Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Das Kaliumchlorat und das Ammonsulfat werden in einer Porzellanschale in 150 ccm heißem Wasser gelöst und diese Lösung unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade bis zur breiigen Konsistenz eingedampft. Nach dem Erkalten digeriert man den Brei mehrmals mit 80%igem Alkohol (vergällt), filtriert von ungelöst bleibendem Kaliumsulfat ab und wäscht den Rückstand mit Alkohol nach. Von der alkoholischen Lösung wird vorsichtig der Alkohol abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in einer Porzellanschale so lange mit Wasser und feingepulvertem Bariumhydroxyd (40—50 g), das man in kleinen Anteilen zusetzt, erwärmt, bis kein NH_3 mehr wahrnehmbar ist und die Flüssigkeit bleibend alkalisch reagiert. Dann wird weiter auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in der 5fachen Menge Wasser gelöst und die Lösung durch Einleiten von CO_2 vom überschüssigen Barium befreit. Nach der Filtration wird zur Kristallisation eingedampft.

Ausbeute: 30—40 g.

Eigenschaften: Farblose, durchscheinende Kristalle, in 4 T. kaltem und in 1 T. heißem Wasser löslich. Beim Kristallisieren tritt schwaches Leuchten auf (Chemolumineszenz).

Vorgang:



I. $2\,KClO_3 + (NH_4)_2SO_4 = 2\,NH_4ClO_3 + K_2SO_4$



II. $2\,NH_4ClO_3 + Ba(OH)_2 = Ba(ClO_3)_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$

Literatur: Schm. I, 880.

91. Bariumdithionat



$BaS_2O_6 \cdot 2\,H_2O = 333{,}4$

Ausgangsstoffe:
25 g sehr fein gepulverter, gesiebter Braunstein,
Schwefeldioxyd (Präp. 181),
101 g Bariumhydroxyd (Präp. 92).

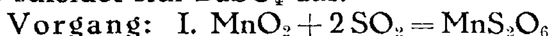
Geräte: Becherglas 1000.

Dauer: 1—2 Tage (½).

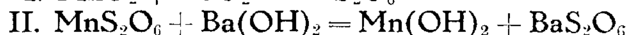
Ausführung: Ein Gemisch von 25 g Braunstein und 25 ccm Wasser wird in einem Kolben unter Abkühlen mit kaltem Wasser eventuell unter Zusatz von Eis unter häufigem Umschütteln mit Schwefeldioxyd gesättigt, bis fast alles schwarze Mangandioxyd verbraucht ist. Dauer etwa 2 Stunden. Aus dem auf 700 ccm verdünnten Reaktionsgemisch wird das Mn in der Siedehitze mit einer Lösung von 100 g krist. Bariumhydroxyd in etwa 300 ccm siedendem Wasser niedergeschlagen und das manganfreie Filtrat (Probe mit Schwefelammon prüfen!) kochend mit Kohlendioxyd gesättigt (um das überschüssige Ba auszufällen), filtriert und weiter bis zur Kristallisation eingedampft. Auf Ton oder zwischen Filtrierpapier trocknen.

Ausbeute: Etwa 50—60 g.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Kristalle, die sich klar in H_2O lösen. Lösung wird auf Zusatz von wenig HNO_3 nicht verändert, beim Aufkochen der salpetersauren Lösung erfolgt Oxydation, und es scheidet sich $BaSO_4$ aus.



Vorgang: I. $MnO_2 + 2\,SO_2 = MnS_2O_6$

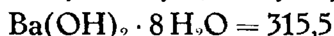


II. $MnS_2O_6 + Ba(OH)_2 = Mn(OH)_2 + BaS_2O_6$

Literatur: Bi. 126.

92. Barium hydroxydatum

Bariumhydroxyd, Barythydrat



$Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O = 315{,}5$

Ausgangsstoffe: 100 g Bariumchlorid (Präp. 89),
34 g Natriumhydroxyd.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das Bariumchlorid (100 g) wird in 200 ccm heißem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 34 g Natriumhydroxyd in 84 ccm Wasser versetzt. Dann wird filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Die Kristalle werden abgesaugt und zweimal aus der dreifachen Menge kochendem Wasser umkristallisiert und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: 100—120 g.

Eigenschaften: Vier- bis sechsseitige, zugespitzte Säulen, die sich in 3 T. kochendem Wasser und in 20 T. Wasser von 15° lösen. Beim Trocknen über H_2SO_4 gehen $7\,H_2O$ fort, das letzte Molekül entweicht erst bei Rotglut.

Vorgang: $BaCl_2 + 2\,NaOH = Ba(OH)_2 + 2\,NaCl$

Literatur: E. I, 375; Schm. I, 881.

Anschlußpräparate: Bariumbromid 88,
Bariumbromat 87,
Bariumdithionat 91.

93. Barium nitricum

Bariumnitrat

$Ba(NO_3)_2 = 261$

Ausgangsstoffe: 100 g Witheritmineral ($BaCO_3$),
240 g Salpetersäure (25 %ig).

Geräte: Kleine Saugflasche, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: In gleicher Weise wie Bariumchlorid (Präp. 89) aus 90 + 10 g Witherit unter Anwendung von 240 g Salpetersäure (25 %ig). Vor dem Ausfallen des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist eine Oxydation mit Chlorwasser unnötig, da diese bereits durch die HNO_3 erfolgte.

Umzukristallisieren aus etwa 3 T. siedendem Wasser.

Ausbeute: 90—100 g.

Eigenschaften: Farblose, harte, oktaedrische Kristalle, an der Luft beständig. Löslich in 12,5 T. kaltem (15°), in 2,8 T. siedendem Wasser. Unlöslich in Alkohol.

Vorgang: Siehe unter Strontiumnitrat (Präp. 85).

Literatur: H. I, 630.

Anschlußpräparat: Bariumoxyd 94.

94. Barium oxydatum

Bariumoxyd

$BaO = 153,36$

Ausgangsstoff: 100 g Bariumnitrat (Präp. 93).

Geräte: Hessischer Tontiegel, Kohleofen.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man erhitzt das Bariumnitrat portionsweise in einem feuerfesten Tontiegel im Kohleofen (Schmiedefeuer) bei langsam steigender Temperatur bis zu schwacher Rotglut, indem man vor erneutem Zusatz das Aufhören des Schäumens abwartet. Nach vollständigem Eintragen erhitzt man zur Entfernung der letzten Spuren des entstandenen Nitrats noch etwa 2 Stunden zum stärksten Glühen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den grauen, porösen, harten Tiegelinhalt zu kleinen Stückchen, wobei man eine oben etwa vorhandene Schicht (etwas Ba-manganat) entfernt, und füllt sie, ehe sie Wasser anziehen können, in ein gut schließendes Stöpselglas.

Ausbeute: Etwa 50 g.

Eigenschaften: Graue, poröse, begierig H_2O und CO_2 anziehende, amorphe, leicht zerreibliche Masse.

Vorgang: $Ba(NO_3)_2 = BaO + 2NO_2 + O$

Literatur: Bi. 98.

Anschlußpräparat: Bariumperoxyd 95.

95. Barium peroxydatum

Bariumper- oder -superoxyd

$BaO_2 = 169,36$

Ausgangsstoff: 30 g Bariumoxyd (Präp. 94).

Geräte: Wie bei Natriumperoxyd (Präp. 25).

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Das Verbrennungsrohr der bei Na_2O_2 beschriebenen Apparatur wird ohne Aluminiumschiffchen mit 30 g gepulvertem Bariumoxyd locker beschickt. Das Rohr wird vor und nach der Füllung gewogen. Dann erhitzt man auf eben erkennbare Rotglut und saugt mit der Pumpe einen Luftstrom hindurch. Die zwei Schwefelsäuretrocknungsflaschen können fortgelassen werden, da nach Literaturangaben eine geringe Menge Feuchtigkeit gerade die Absorption begünstigen soll. Nach 2—3 Stunden läßt man erkalten und stellt die Gewichtszunahme des Rohres fest. Beträgt diese noch nicht $^1/_{10}$ des BaO-Gewichtes, so muß noch weiter im Luftstrome erhitzt werden. Dann wird das Rohr zerschlagen und das BaO_2 in

ein gut schließendes Glas gebracht. Bei zu starker Erhitzung sintert das BaO_2 mit dem Glase zusammen und ist weniger gehaltreich.

Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Weißes Pulver, das bei heller Rotglut die Hälfte seines Sauerstoffes wieder abgibt, deshalb darf bei der Darstellung nicht zu hoch erhitzt werden. Mit H_2O geht es in das Hydrat über. Ein gutes Produkt soll mindestens 82% BaO_2 enthalten.

Vorgang: $2\,BaO + O_2 = 2\,BaO_2$

Gehaltsbestimmung: 1 g übergießt man in einem 100 ccm Maßkolben mit einer Lösung von 1 g KJ in 30 ccm H_2O, fügt 10 ccm HCl (25%ig) hinzu und läßt die Mischung unter häufigem Umschütteln etwa ½ Stunde verschlossen stehen. Dann füllt man bis zur Marke auf und titriert 10 ccm mit n/10 Natriumthiosulfat (Stärke als Indikator). Es sollen mindestens 9,7 ccm verbraucht werden. 1 ccm n/10 Thiosulfat = 0,00847 g BaO_2.

Literatur: Bi. 98; V. I, 376.

96. Barium peroxydatum hydricum

Bariumper- oder -superoxydhydrat



$BaO_2 \cdot 8\,H_2O = 313{,}48$

I. Methode

Ausgangsstoffe: 500 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (3%ig), etwa 35 g Barythydrat (Präp. 92).

Geräte: Filtrierstutzen 3 l, große Saugflasche, kleine Nutsche, Rührwerk.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man kühlt 500 ccm 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung in einem Erlenmeyerkolben (750) auf 0° ab und versetzt so lange mit einer ebenfalls gekühlten, kalt gesättigten (etwa 5%igen) Barythydratlösung, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht und die Flüssigkeit alkalisch ist. Man filtriert unter weiterer Kühlung und stetem starken Umrühren in 2 l in einem Filtrierstutzen (3000) befindliche, ebenfalls (am besten mittels Rührwerk) auf etwa 0° abgekühlte gesättigte Barytlösung [etwa 90 g $Ba(OH)_2$ enthaltend]. Nach einigem Stehen saugt man das ausgeschiedene Bariumsuperoxydhydrat ab und wäscht mit Eiswasser so lange nach, bis das Filtrat angesäuerte, sehr verdünnte $KMnO_4$-Lösung deutlich entfärbt, dann spült man mit wenig Alkohol und trocknet kurze Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure. Beim Trocknen bei 130° hinterläßt es reines Bariumperoxyd.

Ausbeute: 50—60 g.

Eigenschaften: Weißes Pulver oder glänzende Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich. Beim Erhitzen gibt es $Ba(OH)_2$ und Sauerstoff. Beim Trocknen bei 130° hinterläßt es reines Bariumperoxyd.

Vorgang: $H_2O_2 + Ba(OH)_2 = BaO_2 + 2\,H_2O$

Literatur: E. 140; Bi. 98.

II. Methode

Ausgangsstoffe:

30 g selbsthergestelltes Bariumperoxyd (Präp. 95),
etwa 1400 ccm 1%ige Salzsäure,
100—110 g Bariumhydroxyd.

Geräte: Wie bei Methode I.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man löst 30 g Bariumperoxyd portionsweise in der berechneten Menge (etwa 1400 ccm) 1%iger eiskalter Salzsäure und versetzt die trübe Lösung mit einer kalt gesättigten (5%igen) Barytlösung, bis eben ein Niederschlag, der wesentlich aus verunreinigenden Metalloxydhydraten besteht, ausfällt und die Flüssigkeit alkalisch ist. Man filtriert in 2 l Barytlösung und verfährt weiter wie unter Methode I angegeben.

Ausbeute: 25—35 g.

Eigenschaften: } Siehe Methode I.
Vorgang: }

Literatur: Bi. 98.

Anschlußpräparat: Wasserstoffperoxyd 2.

97. Barium sulfuratum

Bariumsulfid, Schwefelbarium

$BaS = 169$

Ausgangsstoffe: 50 g Bariumsulfat (Präp. 98),
9 g Holzkohlepulver,
12,5 g Kolophonium.

Geräte: Geräumiger, feuerfester Tontiegel mit Deckel, Glühofen.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man stellt sich ein inniges, gesiebtes Gemisch von feinstgepulvertem Bariumsulfat, Holzkohle und Kolophonium im oben angegebenen Verhältnis her und erhitzt das Gemisch in dem mit einem Deckel verschlossenen Tiegel langsam bis auf helle Rotglut und hält 1½ Stunden lang glühend. Die erkaltete Masse wird zerrieben und in dicht schließenden Gläsern aufgehoben.

Ausbeute: 30—35 g.

Eigenschaften: Weißes oder gelbliches oder durch etwas beigemischte Kohle graues Pulver. In Wasser löst es sich bis auf die Beimischungen von Kohle und Bariumsulfat unter Bildung von Bariumhydroxyd und Bariumsulfhydrat auf: $2BaS + 2H_2O = Ba(SH)_2 + Ba(OH)_2$

Prüfung: Das Bariumsulfid soll mindestens 80% BaS enthalten. In einer Lösung von 1,17 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 50 ccm H_2O trägt man 1 g BaS ein, läßt unter fortwährendem Umschwenken 10 ccm verdünnte Essigsäure zutropfen und filtriert nach ¼stündigem Stehen. Das Filtrat darf, nachdem etwa vorhandener H_2S durch Kochen entfernt wurde, auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak keine blaue Farbe annehmen. 1 g Bariumsulfid muß also aus 1,17 g $CuSO_4$ alles Cu ausfällen = mindestens 80% BaS. 1 g reines BaS fällt das Cu aus 1,47 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Vorgang: $BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$. Die Verbrennungsgase des Kolophoniums wirken ebenfalls reduzierend. Außerdem soll es eine innigere Berührung der Komponenten vermitteln und die Reduktionstemperatur herabsetzen.

Literatur: H. 1925 I, 633.

98. Barium sulfuricum

Bariumsulfat

$BaSO_4 = 233,5$

Ausgangsstoffe:

250 g Bariumchlorid (Präp. 89),
etwa 650 g verd. Schwefelsäure (16%ig) (Acid. sulfur. dil. DAB.).

Geräte: Filtrierstutzen 2000, Saugflasche 1000, große Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Man löst das Chlorbarium ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) in 1 l Wasser und versetzt unter Umrühren so lange mit verdünnter Schwefelsäure (von der 16%igen DAB.-Säure etwa 650 g), als noch eine Fällung erfolgt. Der Niederschlag wird oftmals mit Wasser durch Dekantieren ausgewaschen, dann abgesaugt und nochmals so lange gewaschen, bis eine Probe des Filtrats durch $AgNO_3$ nur noch opalisierend getrübt wird. Dann wird bei 100° getrocknet, zerrieben, fein pulverisiert und gesiebt.

Ausbeute: 220—230 g.

Eigenschaften: Weißes, lockeres Pulver, in H_2O und in verdünnten Säuren unlöslich.

Prüfung: DAB. 6, S. 88.

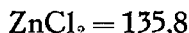
Vorgang: $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl$

Literatur: —.

II. Nebengruppe: Zink, Cadmium, Quecksilber

99. Zincum chloratum

Zinkchlorid, Chlorzink



$ZnCl_2 = 135,8$

Ausgangsstoffe: 250 g saubere Zinkblechabfälle,
1000 g 38%ige Salzsäure.

Geräte: Porzellanschale 3000 oder Filtrierstutzen 3000.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: In einer großen Porzellanschale oder einem Filtrierstutzen wird das zerschnittene, vorher durch Abreiben mit Ammoniak und Sand gesäuberte Blech mit 1 l Wasser und allmählich mit 1000 g konzentrierter Salzsäure (1,19) übergossen (unter dem Abzug oder im Freien, Flammen fernhalten!) und bis zur Auflösung digeriert. Zum Schluß wird erhitzt. Eine Probe der Lösung wird mit Wasser verdünnt und nach dem DAB. 6, S. 734, auf Fe, Al, Cu und Pb geprüft. Sind Pb und Cu vorhanden, so filtriert man die rohe Zinkchloridlösung durch Glaswolle und digeriert noch mit einigen Stücken reinen Zinks, enthält die Lösung Eisen, so fügt man zur Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ Chlorwasser zu, oder leitet etwas Chlor ein und setzt zur Ausfällung des Eisens etwas aus einem Teil ($^1/_{10}$) der rohen Chlorzinklösung frisch durch Ammoniak gefälltes und durch Dekantieren sorgfältig gewaschenes Zinkhydroxyd hinzu. Hierbei muß noch etwas $Zn(OH)_2$ ungelöst bleiben! Nach einiger Zeit wird durch Glaswolle oder ein gehärtetes Filter filtriert und das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Drahtnetze, zuletzt unter Umrühren mit einem Porzellanpistill, eingedampft, bis ein dicker Brei entsteht. Dann wird unter Mäßigung der Erhitzung weiter gerührt, bis keine feuchten Klümpchen mehr zu erkennen sind und die Masse zu einem Pulver zerfallen ist, das sogleich noch warm in trockene, erwärmte, mit paraffiniertem Kork zu verschließende Flaschen gefüllt wird.

Ausbeute: 450—480 g.

Eigenschaften: Weißes, kristallinisches Pulver. Es zerfließt an der Luft und löst sich in etwa 0,4 T. H_2O und leicht in Weingeist. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung.

Prüfung: DAB. 6, S. 753.

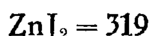
Vorgang: $Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2$

Bemerkungen: Falls man den Wasserstoff-Kipp mit Zink und Salzsäure betreibt, kann man zur Darstellung obigen Präparates sehr gut die erschöpfte Lösung verwenden.

Literatur: B. II, 611.

100. Zincum jodatum

Zinkjodid



$ZnJ_2 = 319$

Ausgangsstoffe: 10 g Jod,
3 g reines Zinkpulver (Zinkfeile).

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: In ein 100-ccm-Kölbchen gibt man das Jod mit 20 ccm Wasser und setzt nach und nach die Zinkfeile hinzu. Hierbei erwärmt man das Kölbchen auf etwa 30—40° und setzt einen Trichter auf. Wenn alles Zink eingetragen ist, erwärmt man weiter, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtriert sie durch ein Bäuschchen Glaswolle und dampft sie in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Man läßt im Exsikkator erkalten und füllt in ein gut schließendes Stöpselglas.

Ausbeute: Etwa 12,5 g.

Eigenschaften: Weiße, körnige, zerfließliche Salzmasse. In Wasser und Weingeist leicht löslich. Die wäßrige Lösung rötet Lackmuspapier.

Vorgang: $Zn + 2J = ZnJ_2$

Literatur: H. II, 983.

101. Zincum peroxydatum

Zinkperoxyd, Zinksuperoxyd



$[ZnO_2 \cdot Zn(OH)_2]$

Ausgangsstoffe: 20 g Zinkoxyd, rein,
17,5 ccm Wasserstoffperoxyd (30%ig),
Eis, etwas Alkohol und Äther.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: 20 g feinst gesiebtes, reines Zinkoxyd werden in einer Porzellanschale mit 17,5 ccm 30%iger Wasserstoffperoxydlösung mit einem Pistill gut verrieben. Die Reaktion tritt bald ein und macht sich durch Aufblähen und Erwärmung bemerkbar. Zu ihrer Mäßigung wird die Schale außen durch zerstoßenes Eis gekühlt. Ist nach einigen Min. die Hauptreaktion zu Ende, dann saugt man sofort ab, wäscht zweimal mit je 25 ccm Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther nach und trocknet im Vakuumexsikkator.

Ausbeute: 23 g eines 50—51% peroxydhaltigen Produktes.

Eigenschaften: Weißes oder schwach gelbliches, voluminöses Pulver.

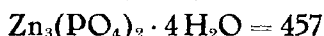
Gehaltsbestimmung: Nach der bei Magnesium peroxydatum im DAB. 6, S. 417, angegebenen Methode.

Vorgang: $2\,ZnO + H_2O_2 = [ZnO_2 + Zn(OH)_2]$

Literatur: Ztschr. f. angew. Ch. 1907, 933.

102. Zincum phosphoricum

Zinkphosphat, phosphorsaures Zink



$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4\,H_2O = 457$

Ausgangsstoffe: 50 g Zinksulfat (Präp. 104),
65 g Natriumphosphat (DAB. 6).

Geräte: Filtrierstutzen 1500, mittlere Saugflasche und Nutsche.

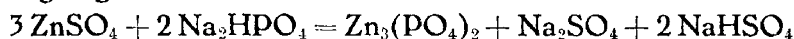
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Eine heiße filtrierte Lösung von 50 g Zinksulfat in 1000 ccm Wasser versetzt man unter Umrühren mit einer gleichfalls filtrierten Lösung von 65 g Natriumphosphat in 250 ccm Wasser. Nach dem Absetzen wird durch Dekantieren mit kaltem Wasser gewaschen, abgesaugt und weiter so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser durch $BaCl_2$ nicht mehr getrübt wird. Zu trocknen auf Ton an einem warmen Ort.

Ausbeute: 23—25 g.

Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver, unlöslich in H_2O, löslich in verdünnten Säuren, auch in Ammoniakflüssigkeit.

Vorgang:

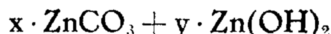


$$3\,ZnSO_4 + 2\,Na_2HPO_4 = Zn_3(PO_4)_2 + Na_2SO_4 + 2\,NaHSO_4$$

Literatur: H. II, 989.

103. Zincum subcarbonicum

Basisches Zinkkarbonat



$x \cdot ZnCO_3 + y \cdot Zn(OH)_2$

Ausgangsstoffe: 80 g Natriumkarbonat, krist.,
75 g Zinksulfat (Präp. 104).

Geräte: Becherglas 1000, Koliertuch, große Saugflasche und Nutsche, Scheidetrichter 500.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man stellt sich eine Lösung von 80 g kristallisiertem Natriumkarbonat in 450 ccm Wasser her, filtriert und erhitzt zum Sieden. In die heiße Lösung läßt man aus einem Scheidetrichter in sehr dünnen Strahlen unter gutem Umrühren eine Lösung von 75 g Zinksulfat in 375 ccm Wasser laufen. Nach etwa 1/4 stündigem

Kochen ist der zunächst gallertartige Niederschlag dichter geworden, so daß er sich gut absetzt. Man wäscht ihn zunächst durch Dekantieren, dann auf einem Koliertuche und schließlich auf der Nutsche mit heißem Wasser aus, bis das Ablaufende durch $BaCl_2$ nicht mehr getrübt wird, saugt scharf ab und trocknet das Karbonat bei etwa 50°.

Ausbeute: 25—30 g.

Eigenschaften: Reinweißes, in Wasser unlösliches Pulver. Beim Glühen hinterläßt es 68—73% Zinkoxyd.

Vorgang:



$$2\,ZnSO_4 + 2\,Na_2CO_3 + H_2O = [ZnCO_3 + Zn(OH)_2] + 2\,Na_2SO_4 + CO_2$$

Literatur: H. II, 979.

104. Zincum sulfuricum

Zinksulfat, Zinkvitriol



$$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O = 287{,}55$$

Ausgangsstoffe: 100 g saubere Zinkblechabfälle,
140 g konz. Schwefelsäure,
40 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (3%ig).

Geräte: Porzellanschale oder Filtrierstutzen 1000.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Ganz analog der Herstellung von Zincum chloratum (Präp. 99), nur werden an Stelle der Salzsäure 140 g konz. Schwefelsäure angewandt. Man vermeide einen Überschuß an Schwefelsäure und lasse lieber etwas Zink ungelöst zurück, da dadurch auch die anderen Schwermetalle außer Eisen ungelöst bleiben. Die Oxydation des eventuell vorhandenen $Fe^{\cdot\cdot}$ erfolgt hier zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ am besten mittels Wasserstoffsuperoxyd (es genügen meistens 25 bis 40 ccm 3%iges!). Die verdünnte Sulfatlösung wird aber nicht zur Trockene wie beim Zinkchlorid, sondern nur bis zur Salzhautbildung eingedampft. Die Kristalle werden nach dem Erkalten abgesaugt, mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen (1 T. $ZnSO_4$ löst sich in 0,8 T. H_2O) und an der Luft auf Fließpapier getrocknet. Mutterlauge und Waschwasser eventuell weiter eindampfen.

Ausbeute: Etwa 400 g.

Eigenschaften: Farblose, an trockener Luft verwitternde Kristalle, die sich in etwa 0,8 T. Wasser, nicht aber in Alkohol lösen.

Prüfung: DAB. 6, S. 757.



Vorgang: $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$

Bemerkung: Falls man den Wasserstoff-Kipp mit Zink und Schwefelsäure betreibt, läßt sich die erschöpfte Lösung sehr gut in obiger Weise verarbeiten.

Literatur: B. II, 614.
Anschlußpräparate: Zinkphosphat 102.
Zinkkarbonat, bas., 103.

105. Cadmium bromatum

Cadmiumbromid



$CdBr_2 \cdot 4\,H_2O = 344$

Ausgangsstoffe: 25 g Cadmiummetall,
37,5 g Brom.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Einige Tage (1/4).

Ausführung: Man übergießt in einem Kolben das möglichst fein zerschnittene oder geraspelte Cadmium mit 125 ccm Wasser und gibt 37,5 g Brom hinzu. Das Gemisch läßt man unter gelegentlichem Umschwenken so lange an einem warmen Orte stehen, bis eine farblose oder schwach gelbe Lösung entstanden ist. Man filtriert eventuell noch ungelöst gebliebenes Cadmium ab, dampft bis zum Salzhäutchen ein und läßt bei 35—40° kristallisieren. Auf Ton oder zwischen Filtrierpapier zu trocknen.

Ausbeute: 60—65 g.

Eigenschaften: Farblose, glänzende durchsichtige lange Kristallnadeln, die beim Liegen an der Luft verwittern. Leicht löslich in H_2O oder Alkohol.

Vorgang: $Cd + Br_2 = CdBr_2$

Literatur: H. I, 726.

106. Cadmium sulfuricum

Cadmiumsulfat



$3\,CdSO_4 \cdot 8\,H_2O = 709$

Ausgangsstoffe: 20 g Cadmiummetall,
19 g konz. Schwefelsäure,
31 g Salpetersäure (25%ig).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: In einen Kolben (250) gibt man 50 ccm Wasser, 19 konz. Schwefelsäure und nach dem Mischen 31 g Salpetersäure sowie 20 g Cadmium in Stücken. Der Kolben wird mit aufgesetztem Trichter unter den Abzug oder ins Freie gestellt. Das Metall löst sich unter Entwicklung von Stickoxyden. Wenn die Reaktion nachläßt, erwärmt man den Kolben, bis das Metall gelöst ist. Die Lösung

wird in einer Porzellanschale unter Umrühren mit einem Glasstab zur Trockene verdampft. Dann wird der Rückstand in der $2\frac{1}{2}$fachen Menge heißen Wassers gelöst, die Lösung filtriert und auf etwa die Hälfte eingedampft. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und zwischen Filtrierpapier bei etwa 30° getrocknet. Aus der letzten Mutterlauge kann man das Cd durch eine hineingestellte Zinkstange ausscheiden und gelegentlich wieder verwenden, oder auch noch etwas weiter konzentrieren, wobei man allerdings oft ein kristallwasserärmeres Salz bekommt.

Ausbeute: Etwa 40—45 g.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige, körnige Kristalle, an der Luft verwitternd, Geschmack herb und metallisch, löslich in 2 T. H_2O, unlöslich in Weingeist. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer.

Vorgang: I. $Cd + 2HNO_3 = CdO + H_2O + 2NO_2$
II. $CdO + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2O$

Außer dem Sulfat $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$, das aus gesättigter Lösung bei mittlerer Temperatur auskristallisiert, können unter anderen Bedingungen auch die Salze $CdSO_4 \cdot 3H_2O$ und $CdSO_4 \cdot 4H_2O$ erhalten werden.

Literatur: H. I, 727.

107. Hydrargyrum

Quecksilber-Reinigung

Ausgangsstoffe: Verunreinigtes Quecksilber.

Geräte: Möglichst hoher Standzylinder, im Notfall 1000 ccm Glasmeßzylinder.

Dauer: 1 Tag ($\frac{1}{4}$).

Ausführung: Man füllt den Zylinder mit 1—$1\frac{1}{2}$%iger verd. Salpetersäure (1 T. rohe konz. HNO_3 und 50 T. H_2O) und setzt einen Trichter mit einem doppelten glatten Filter auf. Das Filter durchsticht man an seiner Spitze mit einer feinen Nadel und gießt das zu reinigende Quecksilber hinein. Aus der feinen Öffnung perlt dann in kleinen Tröpfchen das Quecksilber heraus und durchläuft die hohe Salpetersäureschicht, um sich am Boden zu sammeln. Das Hg wird dann abgetrennt, mehrmals mit viel Wasser geschüttelt und nach der Trennung in einer Porzellanschale mit Filtrierpapier abgetrocknet oder durch ein dreifaches wie oben angestochenes Filter in eine trockene Schale „filtriert". Schließlich wird auf dem Wasserbade oder dem Drahtnetze einige Minuten zur Trocknung erhitzt (Abzug!).

War das Hg sehr unsauber oder der Zylinder nicht hoch genug, dann läßt man das Hg nach jedesmaligem Abtrocknen mehrmals die

Salpetersäureschicht durchlaufen. Der Verlust beträgt etwa 1%. Aus der Salpetersäure kann das gelöste Hg natürlich in irgendeiner Form wieder ausgefällt werden.

Sehr zweckmäßig ist es, das wie oben gereinigte Hg hinterher noch im Vakuum zu destillieren, wobei man in den Kolben Eisendrehspäne gibt.

Literatur: Manual.

108. Hydrargyrum colloidale

Kolloides Quecksilber

Hg = 200

Ausgangsstoffe: 15 g Mercuronitrat (Präp. 115),
14 g Stannooxyd (Zinnoxydul),
173 g Zitronensäure,
20 ccm konz. Salpetersäure,
2,0 g Gummi arabicum,
Ammoniakflüssigkeit (30%ig),
Eis.

Geräte: Becherglas 1000.

Dauer: Einige Tage (1/4).

Ausführung: Man löst das Zinnoxydul unter guter Eiskühlung in möglichst wenig einer Mischung von 20 ccm konz. Salpetersäure und 20 ccm Wasser. Wichtig ist, daß nur ein sehr geringer Überschuß an freier Säure verbleibt. Man setzt deshalb am besten so lange Zinnoxydul zu, bis eine bestehenbleibende Trübung die Sättigung anzeigt. Die Lösung wird in ein Becherglas (1000) filtriert und mit Wasser auf etwa 125 ccm verdünnt. In diese Lösung gießt man eine Lösung von 15 g Mercuronitrat in 200 ccm Wasser, die durch Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure geklärt wird und der man 50 ccm einer 4%igen Gummiarabikum-Lösung zufügt. Die nunmehr tiefbraune Lösung versetzt man zur Ausflockung des Kolloids nach halbstündigem Stehen mit einer konz. Ammoniumzitratlösung, die man sich durch Auflösen von 173 g Zitronensäure in ebensoviel Wasser und Neutralisieren mit konz. Ammoniak hergestellt hat (1/10 zurückstellen). Nach Zusatz der Zitratlösung wird sehr vorsichtig unter gutem Umrühren mit verd. Ammoniak neutralisiert. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird dekantiert, einmal mit verd. Ammoniumzitratlösung (obige Lösung 1:10 verdünnt) aufgerührt und wieder möglichst weitgehend durch Abgießen getrennt. Die noch feuchte Suspension bringt man in eine Glasschale und stellt sie in einen Schwefelsäurevakuumexsikkator zum Eintrocknen.

Metallische Gegenstände sind bei der Darstellung peinlichst fernzuhalten.

Ausbeute: 10—12 g.

Eigenschaften: Silbergraues Pulver, das in H_2O mit tiefbrauner Farbe kolloidal löslich ist. Es enthält neben Hg noch Ammoniumzitrat.

Vorgang: $2\,HgNO_3 + Sn(NO_3)_2 = 2\,Hg + Sn(NO_3)_4$

Literatur: J. f. prakt. Chem. 1898 [2], 57, S. 484.

109. Hydrargyrum bichloratum

Quecksilberchlorid, Sublimat

$HgCl_2 = 271{,}5$

Ausgangsstoffe: 25 g Quecksilberoxyd (Präp. 117),
40 g konz. Salzsäure (25%ig).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: In einem Erlenmeyerkolben wird das Quecksilberoxyd mit der Salzsäure und 70 ccm Wasser bis zur Lösung erhitzt. Die noch heiße Lösung wird filtriert und zur Kristallisation beiseitegestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, dreimal mit einigen ccm Wasser gewaschen und auf Filtrierpapier getrocknet. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch einige g Sublimat.

Ausbeute: 25—30 g.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Kristalle. Löslich in 16 T. kaltem oder 3 T. siedendem H_2O, 3 T. Weingeist, 17 T. Äther. Wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer.

Prüfung: DAB. 6, S. 339.

Vorgang: $HgO + 2\,HCl = HgCl_2 + H_2O$

Literatur: H. I, 1451.

Anschlußpräparat: Quecksilberjodid 110.

110. Hydrargyrum bijodatum rubrum

Mercurijodid, Quecksilberjodid

$HgJ_2 = 454$

Ausgangsstoffe: 20 g Quecksilberchlorid (Präp. 109),
25 g Jodkalium (Präp. 47).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man gießt unter Umrühren in dünnem Strahle gleichzeitig eine Lösung von 25 g Jodkali in 75 ccm Wasser und eine

Lösung von 20 g Quecksilberchlorid in 400 ccm Wasser in 500 ccm kaltes Wasser ein. Nach kurzer Zeit wird der Niederschlag mehrmals mit Wasser dekantiert, abgesaugt und weiter gewaschen, bis das Waschwasser durch $AgNO_3$ nur noch opalisierend getrübt wird. Das HgJ_2 wird auf Ton bei nicht über 70° getrocknet.

Ausbeute: Etwa 33 g.

Eigenschaften: Feines, kristallines schweres, scharlachrotes Pulver. In H_2O fast unlöslich (1:6—7000), löslich in etwa 250 T. kaltem oder in 40 T. siedendem Weingeist, auch in 60 T. Äther. Leicht löslich in einer Jodkalilösung unter Bildung von Kaliumquecksilberjodid. Ferner ist es löslich in Chloroform, Glyzerin, Eisessig, heißer Salpetersäure und heißer Salzsäure. Die Lösungen sind ungefärbt.

Prüfung: Beim Erhitzen im Reagenzglas wird es bei 150° gelb, schmilzt und sublimiert. Das Sublimat, das eine andere Modifikation darstellt, besteht aus gelben Kristallen, die beim Abkühlen, besonders beim Reiben wieder rot werden.

Vorgang: $HgCl_2 + 2\,KJ = HgJ_2 + 2\,KCl$

Literatur: H. I, 1455.

111. Hydrargyrum chloratum via humida paratum

Gefälltes Quecksilberchlorür, Calomel

$Hg_2Cl_2 = 472{,}1$

Ausgangsstoffe: 50 g Mercuronitrat (Präp. 115),
15 g Natriumchlorid.

Geräte: Becherglas oder Filtrierstutzen 1000, Saugflasche 500, kleine Nutsche.

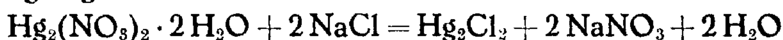
Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man verreibt 50 g Mercuronitrat (Hydr. nitric. oxydulat.) in einem Mörser mit 7,5 g Salpetersäure (25%ig) und löst in der Kälte in 450 ccm Wasser. Diese Lösung trägt man unter Umrühren in eine Lösung von 15 g Natriumchlorid in 75 ccm Wasser ein, wäscht den Niederschlag vollständig mit Wasser aus, bis eine Probe des Filtrates auf Zusatz von HNO_3 und $AgNO_3$ nicht mehr getrübt wird, saugt ab und trocknet bei 100° im Dunkeln.

Ausbeute: Etwa 40 g.

Eigenschaften und Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 341, bei Hydr. chloratum. Hydrargyrum chloratum via humida paratum wirkt wegen seiner feinen Verteilung viel stärker auf den Organismus als Hydrargyrum chloratum vapore paratum, es darf daher nur auf ausdrückliches ärztliches Verlangen, nicht willkürlich an Stelle des offizinellen Calomels abgegeben werden.

Vorgang:

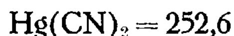


$$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O + 2\,NaCl = Hg_2Cl_2 + 2\,NaNO_3 + 2\,H_2O$$

Literatur: B. II, 117.

112. Hydrargyrum cyanatum

Quecksilbercyanid, Mercuricyanid



$Hg(CN)_2 = 252{,}6$

Ausgangsstoffe:

55 g Eisenchloridlösung (50% $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$)
oder Liq. Ferri sesquichlorati, DAB. 6 (mit 10% Fe) (Präp. 210),
30 g Kaliumferrocyanid,
43 g Quecksilberoxyd (Präp. 117),
etwas wäßrige Blausäurelösung (Präp. 132).

Geräte: Filtrierstutzen 1000, mittlere Nutsche und Saugflasche, Tropftrichter.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: In die mit 300 ccm Wasser verdünnte Eisenchloridlösung läßt man, unter Umrühren, aus einem Tropftrichter in dünnem Strahle eine Lösung von 30 g Kaliumferrocyanid in 350 ccm Wasser fließen. Man wäscht den Berlinerblau-Niederschlag gut durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser, dann zweimal mit je 500 ccm auf 60° erwärmter 2%iger Salzsäure, dann wieder mit Wasser, saugt ab und wäscht auf der Nutsche vollends aus, bis das Filtrat mit $AgNO_3$ und HNO_3 nur noch schwache Opaleszenz gibt.

Das noch feuchte Berlinerblau wird mit 100 ccm Wasser in eine Porzellanschale gebracht, unter dem Abzug auf einem Wasserbade erhitzt und zu der Suspension eine wäßrige Anreibung von 43 g Quecksilberoxyd gegeben. Nun wird zunächst 1—2 Stunden auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers, dann über freier Flamme auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt, bis die blaue Färbung verschwunden ist und einer braunen (Fe_2O_3) Platz gemacht hat. Man überzeugt sich von der beendeten Umsetzung durch Schütteln einer Probe des Gemisches mit Wasser im Reagenzglase und Absitzenlassen. Ist die Reaktion noch nicht beendet, dann setzt sich das schwerere HgO unten am Boden ab. Bleibt nach längerem Kochen jedoch die Blaufärbung bestehen, so muß man noch etwas HgO zugeben. Schließlich wird heiß abgesaugt, mit heißem Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser mit $AgNO_3$ keine Fällung mehr gibt und auf etwa 150 ccm eingeengt. Nun wird nochmals filtriert und weiter bis zur Salzhaut eingedampft, etwa 10 ccm Wasser zugegeben, nochmals aufgekocht und auf etwa 40° abgekühlt. Dann säuert man die Lösung mit wäßriger Blausäurelösung (Präp. 132)

schwach an (zur Verhinderung der Oxycyanidbildung!) und läßt kristallisieren. Am nächsten Tage saugt man die Kristalle ab, wäscht mit wenig Wasser (Löslichkeit 1 : 12) und trocknet bei höchstens 40°. Die Mutterlauge wird weiter eingeengt und vor der Kristallisation wieder mit einigen Tropfen Blausäurelösung versetzt.

Ausbeute: 40—45 g.

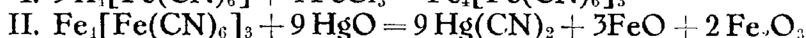
Eigenschaften: Farblose, durchscheinende, säulenförmige Kristalle. Löslich in etwa 12 T. H_2O (20°), in 3 T. siedendem H_2O und in 12 T. Weingeist. In Äther ist es schwer löslich.

Prüfung: DAB. 6, S. 344.

Vorgang:



I. $3\,K_4[Fe(CN)_6] + 4\,FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

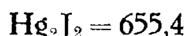


II. $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 9\,HgO = 9\,Hg(CN)_2 + 3FeO + 2\,Fe_2O_3$

Literatur: H. I, 1462; Schw. 42.

113. Hydrargyrum jodatum flavum

Mercurojodid, Quecksilberjodür



$Hg_2J_2 = 655{,}4$

Ausgangsstoffe: 40 g Quecksilber,
25,5 g Jod,
etwa 100 ccm Alkohol (vergällt).

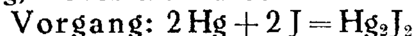
Geräte: Porzellanmörser, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: 40 g gereinigtes, metallisches Quecksilber werden in einem Porzellanmörser mit 2—3 g Alkohol befeuchtet und mit 25,5 g gepulvertem Jod, das in kleinen Portionen zuzusetzen ist, so lange innig verrieben, bis keine Hg-Kügelchen mehr wahrzunehmen sind und das Gemisch eine gleichmäßige gelbgrüne Farbe angenommen hat. Um das stets gleichzeitig gebildete Mercurijodid zu entfernen, wäscht man das Präparat auf der Nutsche so lange mit Alkohol aus, bis eine Probe des ablaufenden Weingeistes durch Schwefelwasserstoff nicht mehr verändert wird. Dann wird auf Ton unter Lichtabschluß bei 30° getrocknet.

Ausbeute: Theoretisch 65,3 g, bei unsorgfältigem Verreiben oft bedeutend weniger.

Eigenschaften: Gelbes bis grünlichgelbes Pulver, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Weingeist, sehr wenig löslich in H_2O, flüchtig beim Erhitzen. Durch Licht zersetzt es sich in HgJ_2 und Hg, wobei die Farbe allmählich über Olivgrün in Grau übergeht.

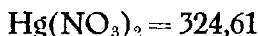


Vorgang: $2\,Hg + 2\,J = Hg_2J_2$

Literatur: Schm. I, 947; H. I, 1464.

114. Hydrargyrum nitricum oxydatum

Mercurinitrat, Quecksilberoxydnitrat



$Hg(NO_3)_2 = 324,61$

Ausgangsstoffe: 25 g Quecksilberoxyd (Präp. 117),
62,5 g Salpetersäure (25 %ig).

Geräte: —.

Dauer: Einige Tage (1/4).

Ausführung: Man löst in einem Kölbchen unter sehr gelindem Erwärmen das HgO in der Salpetersäure und läßt die Lösung in einer Glasschale im Schwefelsäurevakuumexsikkator verdunsten. Es hinterbleibt das hydroskopische Salz, das sofort in ein Glas zu füllen ist. Erhitzung zwecks Eindampfens ist zu vermeiden, da sich sonst basische Salze ausscheiden und das Nitrat dann nicht mehr in Wasser löslich ist.

Ausbeute: Etwa 35 g.

Eigenschaften: Farblose, sehr zerfließliche Kristalle, in HNO_3-haltigem H_2O klar löslich.



Vorgang: $HgO + 2 HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + H_2O$

Literatur: Schm. I, 961; H. I, 1465.

115. Hydrargyrum nitricum oxydulatum

Mercuronitrat, Quecksilberoxydulnitrat



$HgNO_3 \cdot H_2O = 280$

Ausgangsstoffe:

50 g metallisches Quecksilber,
75 g reine Salpetersäure (25 %ig),
einige Kubikzentimeter stärkere Salpetersäure.

Geräte: —.

Dauer: Einige Tage (1/2).

Ausführung: In einer Porzellanschale übergießt man 50 g metallisches Quecksilber mit 75 g reiner Salpetersäure (25 %ig) und läßt das Gemenge, vor Staub geschützt, einige Tage an einem kühlen Orte stehen. Das Hg löst sich zum Teil allmählich auf unter Entwicklung von Stickoxyd, das sich an der Luft in rotbraunes NO_2 verwandelt. Das gebildete Mercuronitrat scheidet sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche des Hg in Kristallen aus. Sobald sich deren Menge nicht mehr vermehrt, erwärmt man die Mischung gelinde, bis sich die Kristalle wieder gelöst haben, filtriert die saure Lösung durch Asbest vom ungelösten Hg ab und stellt sie 24 Stunden an einen kühlen Ort. Die ausgeschiedenen Kristalle sind nach vollständigem Abtropfen auf einem mit einem Asbestbausch lose ver-

stopften Trichter zwischen Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Sollten die erhaltenen Kristalle noch nicht farblos sein, so löst man sie nach dem Zerreiben in der gleichen Gewichtsmenge Wasser unter Zusatz einiger Tropfen HNO_3 und stellt die filtrierte Lösung zur Kristallisation beiseite.

Die erhaltenen Mutterlaugen sind mit so viel konzentrierter HNO_3 zu versetzen, daß sie davon annähernd 25 % enthalten. Sie werden alsdann von neuem mit überschüssigem Hg in obiger Weise in Reaktion gebracht, wobei wieder etwas Hg ungelöst bleiben muß.

Ausbeute: Etwa 50—60 g.

Eigenschaften: Farblose, schwach nach HNO_3 riechende Tafeln oder Säulen. Beim Erhitzen auf 70° schmilzt es unter Zersetzung. Löslich in etwa der gleichen Menge warmen Wassers zu einer sauren Flüssigkeit. Bei Gegenwart von HNO_3 ist es noch leichter löslich. Durch viel H_2O wird es zersetzt unter Bildung basischer Salze.

Vorgang: $6\,Hg + 8\,HNO_3 = 6\,HgNO_3 + 2\,NO + 4\,H_2O$

Literatur: V. 1, 462.

Anschlußpräparat: Quecksilberchlorür 111.

116. Hydrargyrum oxycyanatum DAB VI

Cyanidhaltiges Quecksilberoxycyanid

33,3 % $Hg(CN)_2 \cdot HgO$ und 66,6 % $Hg(CN)_2$

Ausgangsstoffe: 10 g Quecksilberchlorid (Präp. 109),
30 g Natronlauge (15 %ig),
12,5 g Quecksilbercyanid (Präp. 112).

Geräte: —.

Dauer: 1—2 Tage (½).

Ausführung: Eine warme Lösung von 10 g Quecksilberchlorid in 100 ccm Wasser wird in eine Mischung von 30 g Natronlauge (15 %ige NaOH) und 100 ccm Wasser unter gutem Umrühren eingetragen. Das ausfallende Quecksilberoxyd wird durch Dekantieren mit destilliertem Wasser bis zur Chlorfreiheit ausgewaschen. Nach gutem Absetzen wird das Wasser möglichst vollständig abgegossen und zu dem feuchten Niederschlag eine heiße Lösung von 42,5 g Quecksilbercyanid in 250 ccm Wasser gegeben. Dann wird die Mischung bis zur Lösung des HgO erhitzt, filtriert und auf dem Wasserbade unter Umrühren zur Trockne eingedampft.

Ausbeute: 48—50 g.

Eigenschaften: Weißes bis gelblichweißes Pulver, das sich langsam in etwa 19 T. H_2O löst. Die wäßrige Lösung bläut Lackmuspapier.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 344.
Vorgang: I. $HgCl_2 + 2 NaOH = HgO + 2 NaCl + H_2O$
II. $HgO + 2 Hg(CN)_2 = [Hg(CN)_2 \cdot HgO + Hg(CN)_2]$
Literatur: H. I, 1469.

117. Hydrargyrum oxydatum via humida paratum

Gelbes Quecksilberoxyd, Mercurioxyd

$HgO = 216{,}6$

Ausgangsstoffe: 40 g Quecksilberchlorid (Präp. 109),
120 g Natronlauge (15 %ig).

Geräte: Filtrierstutzen 1000, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Siehe unter Hydrargyrum oxycyanatum (Präp. 116) oder DAB. 6, S. 347.

Das ausgewaschene Quecksilberoxyd wird abgesaugt und auf Ton bei niedriger Temperatur getrocknet.

Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Gelbes, amorphes, feines, schweres Pulver, das sich beim Erhitzen im Reagenzglase unter Abscheidung von Hg verflüchtigt. In H_2O fast unlöslich.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 346.

Literatur: DAB. 6, S. 347.

Anschlußpräparat: Quecksilbercyanid 112.

118. Hydrargyrum praecipitatum album

Weißes Quecksilberpräzipitat

$Hg(NH_2)Cl = 252{,}1$

Herstellungsvorschrift siehe DAB. 6, S. 348.

119. Hydrargyrum sulfuratum rubrum

Rotes Quecksilbersulfid, Cinnabaris, Zinnober

$HgS = 232{,}65$

Ausgangsstoffe:
30 g Quecksilber,
11,4 g präzipitierter Schwefel,
7,5 g Kaliumhydroxyd,
etwas vergällter Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

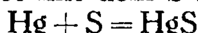
Dauer: 1—1½ Tage (¼).

Ausführung: In einem Mörser wird das Quecksilber mit dem Schwefel so lange innig verrieben (etwa ½ Stunde), bis keine Metallkügelchen mehr zu erkennen sind. Das nunmehr schwarze Pulver wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers so lange mit einer Auflösung von 7,5 g Kalihydrat in 40 ccm H_2O auf etwa 45—50° erhitzt (8—12 Stunden), bis die Farbe der Masse in ein feuriges Rot übergegangen ist. Dann wird in kaltes Wasser gegossen, der Zinnober abgesaugt, gut mit H_2O, dann mit Alkohol und zur Entfernung von freiem Schwefel schließlich mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Getrocknet wird bei 50—60°.

Ausbeute: 30—32 g.

Eigenschaften: Lebhaft rotes Pulver, in Wasser, Weingeist, verdünnter HCl und Salpetersäure sowie in verdünnter Kalilauge unlöslich. Löslich in Königswasser ohne Rückstand, beim Erhitzen flüchtig.

Vorgang: Das Hg bildet mit dem S zunächst schwarzes HgS.



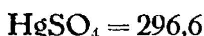
$$Hg + S = HgS$$

Der überschüssige S löst sich in der Kalilauge zu Kaliumpolysulfiden. Diese Polysulfide lösen in geringem Maße das schwarze HgS auf. Bei längerem Erwärmen aber fällt aus dieser Lösung rotes, kristallines HgS aus, das nicht in der Sulfidlösung löslich ist und sich daher in dem Maße, wie sich das schwarze HgS löst, aus der Lösung ausscheidet.

Literatur: Schm. I, 956.

120. Hydrargyrum sulfuricum

Mercurisulfat, Quecksilberoxydsulfat



$$HgSO_4 = 296{,}6$$

Ausgangsstoffe: 36 g Quecksilber,
20 g (= 11 ccm) konz. Schwefelsäure,
20 ccm Salpetersäure (25%ig).

Geräte: Rundkolben 100, Sandbad.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Das Quecksilber wird in einem Kolben (100) mit 10 ccm Wasser, 20 g oder 11 ccm konz. Schwefelsäure und 20 ccm Salpetersäure (25%ig) übergossen und die Mischung unter dem Abzuge auf einem Sandbade so lange erhitzt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen und das Hg sich gelöst hat. Nun gibt man den Inhalt in eine Porzellanschale und verdampft im Sandbad unter

beständigem Umrühren und vorsichtigem Erwärmen zur Trockne. Es kann auf der Nutsche rasch mit wenig 35%iger Schwefelsäure nachgewaschen und durch scharfes Absaugen getrocknet werden.

Ausbeute: Etwa 50 g.

Eigenschaften: Schweres, weiches, kristallines Pulver, das sich beim Erhitzen zunächst gelb, dann braun färbt und bei Rotglut flüchtig ist. Es löst sich vollständig in HCl (Mercurosalz gäbe Calomelausscheidung!) und in starker NaCl-Lösung. In kaltem H_2O ist es nur wenig löslich, durch viel H_2O, vor allem beim Erhitzen, bildet sich ein unlösliches, gelbes, basisches Salz.

Vorgang: $3\,Hg + 2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,HgSO_4 + 2\,NO + 4\,H_2O$

Literatur: H. I, 1480.

III. Gruppe: Bor, Aluminium

121. Acidum boricum

Borsäure

$H_3BO_3 = 62{,}0$

Ausgangsstoffe: 100 g Borax ($Na_2B_4O_7\ 10\,H_2O$) (Präp. 123), 15 ccm konz. Schwefelsäure.

Geräte: Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst den gepulverten Borax in 200 ccm kochendem Wasser, filtriert, spült Becherglas und Filter mit 30 ccm heißem Wasser nach und versetzt vorsichtig mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure (98%ig) (theoretisch 25,65 g = 13,95 ccm H_2SO_4 98%ig). Dann kühlt man gut mit fließendem, kaltem Wasser, saugt die Kristalle ab und wäscht einmal mit wenig möglichst kaltem Wasser nach. Zur Umkristallisation löst man die Kristalle nochmals in 200 ccm kochendem Wasser, filtriert und kühlt ab. Die ausgeschiedene Borsäure wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und bei 50—60° getrocknet. Aus der Mutterlauge kann man durch Eindampfen auf ein Viertel noch etwa 5 g gewinnen.

Ausbeute: Etwa 50 g.

Eigenschaften: Farblose, feine, glänzende, schuppenförmige Kristalle oder feines Kristallpulver. Löslich in 25—30 T. kaltem und 3—4 T. kochendem H_2O, 15 T. Alkohol sowie in Glyzerin.

Prüfung: DAB. 6, S. 14.

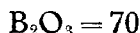
Vorgang: $Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5\,H_2O = Na_2SO_4 + 4\,H_3BO_3$

Literatur: E. I, 341; H. I, 127.

Anschlußpräparat: Borsäureanhydrid 122.

122. Acidum boricum anhydricum

Borsäureanhydrid, Bortrioxyd



$B_2O_3 = 70$

Ausgangsstoff: 50 g Borsäure (Präp. 121).

Geräte: Platintiegel oder Schale, zur Not auch ein hessischer Tiegel.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Borsäure wird so lange erhitzt, bis sie gleichmäßig geschmolzen ist, und dann in einen kalten Mörser oder auf eine Eisenplatte ausgegossen. Die Stücke werden zerschlagen und in gut schließendem Gefäß aufbewahrt.

Ausbeute: 25—26 g.

Eigenschaften: Farbloses, durchsichtiges, sehr hartes und sprödes, geruchloses Glas. Es schmilzt bei Rotglühhitze und ist ziemlich beständig, verdampft aber leicht bei Gegenwart von Wasser.



Vorgang: $2\,H_3BO_3 = B_2O_3 + 3\,H_2O$

Literatur: E. I, 341.

123. Borax

Natrium boricum, Natriumbiboracicum,
Natrium tetraboricum



$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O = 381{,}44$

Ausgangsstoff: 100 g Boronatrocalcit-Mineral.

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

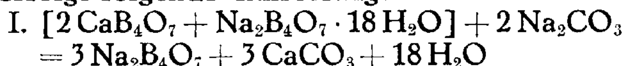
Ausführung: Das Mineral wird fein gepulvert und gesiebt. 100 g des Pulvers werden mit einer Lösung von 60 g kristallisierter Soda in 250 ccm Wasser zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird noch heiß abgesaugt und die Lösung im Eisschrank oder möglichst kalt zur Kristallisation beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, dann nochmals aus etwa der gleichen Menge siedendem Wasser umkristallisiert und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Ausbeute: 75—90 g.

Eigenschaften: Harte, farblose Kristalle oder kristallinische Stücke oder weißes, kristallinisches Pulver. Beim Erhitzen schmilzt Borax in seinem Kristallwasser, verliert dieses nach und nach unter Aufblähen und geht bei stärkerem Erhitzen in eine glasige Masse über. Löslich in 25 T. H_2O von 20°, in etwa 0,7 T. siedendem H_2O, reichlich in Glyzerin.

Prüfung: DAB. 6, S. 112.

Vorgang: Der Boronatrocalcit hat ungefähr die Zusammensetzung, die aus der untenstehenden Formel hervorgeht. Er enthält rund 40—50 % Borsäure, als B_2O_3 berechnet. Beim Kochen mit Na_2CO_3 erfolgt folgende Umsetzung:



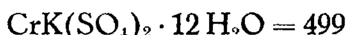
$$\text{I.}\ [2\,CaB_4O_7 + Na_2B_4O_7 \cdot 18\,H_2O] + 2\,Na_2CO_3 = 3\,Na_2B_4O_7 + 3\,CaCO_3 + 18\,H_2O$$

Literatur: H. II, 207; Schm. I, 595.

Anschlußpräparate: Borsäure 121,
Borsäureanhydrid 122.

124. Alumen chromicum

Chromalaun, Kaliumchromisulfat



$$CrK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O = 499$$

Ausgangsstoffe: 50 g Kaliumdichromat,
70 g konz. Schwefelsäure,
Schwefeldioxydgas (Präp. 181).

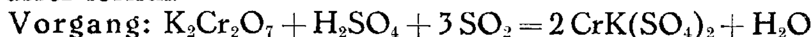
Geräte: —.

Dauer: Einige Tage (½).

Ausführung: 50 g Kaliumdichromat werden kalt in 250 ccm Wasser gelöst, unter guter Kühlung mit 140 g 50 %iger Schwefelsäure versetzt und diese Lösung längere Zeit mit Schwefeldioxydgas gesättigt. Die Lösung darf auf keinen Fall wärmer als 40° werden. Man läßt in der Kälte in einer bedeckten Schale kristallisieren. Die Kristalle werden mit wenig Wasser abgespült und zwischen Filtrierpapier getrocknet.

Ausbeute: 110—130 g.

Eigenschaften: Dunkelviolette, oktaedrische Kristalle, in 5 T. Wasser löslich.



Vorgang: $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3\,SO_2 = 2\,CrK(SO_4)_2 + H_2O$

Die Temperatur darf nicht über 40° steigen, da sich andernfalls die violette Lösung grün färbt und sich ein Komplexsalz bildet, das sich erst nach längerem Stehen wieder in das violette Doppelsalz zurückverwandelt.

Literatur: H. I, 1004.

125. Alumen kalinum

Alaun, Kalialaun, Kalium-Aluminiumsulfat



$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O = 474{,}4$$

Ausgangsstoffe: 50 g Bolus oder Kaolin,
75 g konz. Schwefelsäure,
28 g Kaliumsulfat.

Geräte: Mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Der feingepulverte Bolus oder das Kaolinpulver (z. B. von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin) wird mit der Schwefelsäure in einer Abdampfschale zu dickem Brei angerührt. Die Mischung wird auf einem Luftbade (Baboblech) 2½ Stunden zuerst gelinde, dann stärker erhitzt, bis weiße Dämpfe aufsteigen. Die erkaltete Masse wird fein zerrieben und einmal mit 300 ccm, dann dreimal mit je 100 ccm heißem, destilliertem Wasser unter Dekantieren ausgezogen und filtriert. Das Ausziehen wird nötigenfalls fortgesetzt, bis das Filtrat mit Ammoniak kein $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ mehr zeigt. In den vereinigten Filtraten werden 28 g Kaliumsulfat (das sind 15% weniger als berechnet) gelöst. Die Lösung wird in üblicher Weise zur Kristallisation gebracht, indem man vorsichtig bis zur Kristallhaut eindampft und dann in der Kälte auskristallisieren läßt. Die erhaltenen einzelnen Kristallfraktionen werden dann noch einmal umkristallisiert.

Ausbeute: Etwa 150 g.

Eigenschaften und Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 51. Löslich in 9 T. Wasser.

Vorgang: I. $[Al_2(SiO_3)_3 + 3\,H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3\,H_2SiO_3]$
II. $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 = 2\,KAl(SO_4)_2$

Da die Zusammensetzung des Bolus sehr wechselt, ist die Formel I nur als Schema gegeben!

Literatur: Bi. 126.

Anschlußpräparate: Gebrannter Alaun 126,
Aluminiumhydroxyd 127.

126. Alumen ustum

Gebrannter, entwässerter Alaun

Ausgangsstoff: 50 g Alaun (Präp. 125).

Geräte: Sandbad.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Der Alaun wird in einer Porzellanschale bei etwa 50° vorgetrocknet, bis er etwa 30% Wasser verloren hat. Dann erhitzt man ihn unter Umrühren mit einem Porzellanspatel auf dem Sandbade bis auf etwa 200°, bis alles Kristallwasser entwichen ist. Die auf diese Weise erhaltene weiße Masse wird gepulvert.

Ausbeute: 27 g.

Eigenschaften: Weißes Pulver, in 30 T. H_2O langsam, aber vollständig bis auf eine geringe Trübung löslich.

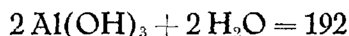
Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 52.

Vorgang: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O \rightarrow KAl(SO_4)_2$

Man bekommt im Handel auch noch einen anderen gebrannten Alaun, der z. B. zum Klären von Likören dient. Dieser wird durch Glühen von Alaun hergestellt, wobei SO_3 entweicht und ein Gemenge von Aluminiumoxyd und Kaliumsulfat entsteht.

127. Alumina hydrata

Argilla pura, Aluminiumhydroxyd



$2\,Al(OH)_3 + 2\,H_2O = 192$

Ausgangsstoffe: 100 g Alaun (Präp. 125),
120 g Natriumkarbonat (10 %ig),
etwa 125 g Ammoniakflüssigkeit.

Geräte: Emailletopf, etwa 3 l, Filtrierstutzen 2000, Koliertuch.

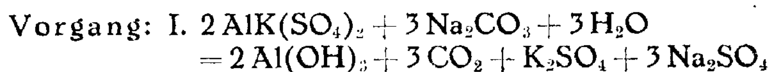
Dauer 1—2 Tage (½).

Ausführung: Eine heiße Lösung von 100 g Alaun in 1000 ccm Wasser wird unter Umrühren in eine ebenfalls heiße Lösung von 120 g Natriumkarbonat (krist.) in 750 ccm Wasser gegossen (geräumiger Emailletopf) und das dauernd alkalische Gemisch noch einige Stunden unter Umrühren digeriert. Nach dem Abkühlen gießt man zum Absetzen in einen Filtrierstutzen (2000), trennt die überstehende Flüssigkeit nach dem Absetzen ab und wäscht durch Dekantieren so oft mit Leitungswasser aus, bis das Filtrat neutral reagiert. Dann wird möglichst vollständig abgehebert oder durch ein Koliertuch gegossen oder durch eine Nutsche abgesaugt und nach dem Nachwaschen mit destilliertem Wasser der Niederschlag in etwa 100 g reiner Salzsäure (25 %ig) gelöst. Die Lösung wird dann in einem Kolben bis zum Sieden erhitzt und diese heiße Lösung in 1 l verdünnten Ammoniak (125 g Liq. Ammon. caust. + 880 g H_2O), der sich in einem Filtrierstutzen befindet, gegossen. Das Gemisch muß nach Ammoniak riechen, andernfalls ist noch Ammoniak zuzusetzen. Es wird bis zum Verschwinden der Chlorreaktion durch Dekantieren, zunächst mit gewöhnlichem, dann mit destilliertem H_2O ausgewaschen, durch ein Koliertuch gegossen oder durch eine Nutsche abgesaugt und das Aluminiumhydrat auf einem Tonteller bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, zerrieben und gesiebt.

Ausbeute: Etwa 25 g.

Eigenschaften: Weißes, leichtes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver.

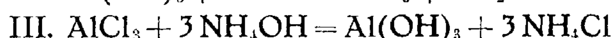
Prüfung: Auf SO_4'', $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$

Vorgang: 

$$\text{I. } 2\,AlK(SO_4)_2 + 3\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,CO_2 + K_2SO_4 + 3\,Na_2SO_4$$



$$\text{II. } Al(OH)_3 + 3\,HCl = AlCl_3 + 3\,H_2O$$



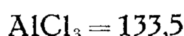
$$\text{III. } AlCl_3 + 3\,NH_4OH = Al(OH)_3 + 3\,NH_4Cl$$

Die doppelte Fällung ist notwendig, da man durch einmaliges Fällen kein alkalifreies Aluminiumhydrat erhält.

Literatur: B. I, 340.

128. Aluminium chloratum

Aluminiumchlorid, wasserfrei



$AlCl_3 = 133,5$

Ausgangsstoffe: 20—25 g Aluminiumdrehspäne,
Salzsäuregas.

Geräte: Ein 1,5—2 cm weites, etwa 50 cm langes schwer schmelzbares „Verbrennungsrohr". Salzsäureentwicklungsapparat (Präp. 189), Waschflasche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Das Rohr wird auf der einen Seite durch einen doppelt durchbohrten Stopfen mit einer weithalsigen Stöpselflasche von etwa 200 ccm Inhalt verbunden. Durch die zweite Bohrung kommt ein Glasrohr zur Ableitung des überschüssigen HCl-Gases in den Abzug. Das andere Ende des Verbrennungsrohres wird entweder zu einem dünnen Rohre ausgezogen, oder mittels Asbestpapier und Wasserglas oder Gipsbrei mit einem Einleitungsrohre verbunden. Dann bringt man das Rohr auf einen Verbrennungsofen, so daß es an der Flaschenseite nur wenig herausragt, um ein Verstopfen durch das sublimierte $AlCl_3$ zu vermeiden. Damit der Stopfen nicht verkohlt, dichtet man ihn durch Gipsbrei und schützt ihn durch eine Asbestplatte vor der Hitzestrahlung des Ofens. Das Rohr wird locker mit den Al-Spänen beschickt und dann ein durch konz. Schwefelsäure getrockneter, ziemlich lebhafter Salzsäurestrom hindurchgeleitet. Nachdem die Luft vollständig aus der Apparatur vertrieben ist (Knallgasexplosion!) erhitzt man das Rohr seiner ganzen Länge nach, jedoch nicht so stark, daß das Al infolge der Reaktionswärme zu Kugeln zusammenschmilzt. Die richtige Temperatur kann man leicht finden, wenn man die Flammen allmählich vergrößert. Bei einer bestimmten Temperatur beginnen reichliche Mengen $AlCl_3$ in die Vorlage zu sublimieren. (Auf Verstopfung des Rohres achten!)

Ausbeute: Aus 20 g Al theoretisch etwa 100 g.

Eigenschaften: Farblose, kristallinische Masse, die im geschlossenen Rohr bei 193—194° schmilzt. An der Luft gibt sie Dämpfe von HCl ab und zieht H_2O an. Das $AlCl_3$ muß daher in gut schließendem Gefäß aufbewahrt werden. In H_2O, Alkohol und Äther leicht löslich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung.

Vorgang: $2\,Al + 3\,Cl_2 = 2\,AlCl_3$

Literatur: E. I, 423; V. I, 388; H. I, 369.

129. Aluminium silicicum

Künstliches Aluminiumsilikat

Etwa: $[Al_2(SiO_3)_3 \cdot 3\,SiO_3]$

Ausgangsstoffe: 25 g Aluminiumchlorid ($AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$)
oder 70 g Aluminiumsulfat [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$],
etwa 100 g Wasserglaslösung (35%ig).

Geräte: Filtrierstutzen 1—2 l, mittlere Saugflasche und Nutsche, Dialysator.

Dauer: Einige Tage (½).

Ausführung: 25 g Aluminiumchlorid bzw. -sulfat werden in 250 ccm Wasser gelöst und mit 15%iger Natronlauge (80—85 g) bis zum Wiederauflösen des zunächst entstehenden Niederschlages von $Al(OH)_3$ versetzt. Zu dieser Aluminatlösung fügt man unter heftigem Rühren 85 g Natronwasserglaslösung (35%ig), die man mit 250 ccm Wasser verdünnt hat, hinzu, wobei sich das Aluminiumsilikat gallertartig ausscheidet. (Man überzeugt sich durch Zusatz einiger weiterer Tropfen von Wasserglaslösung von der vollständigen Ausfällung.) Das Aluminiumsilikat muß sehr oft in einem großen Filtrierstutzen durch Dekantation mit Wasser ausgewaschen werden, um es von Cl' (bzw. SO_4'') zu befreien. Am besten bedient man sich zur Reinigung der Dialyse. Schließlich wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: Etwa 60 g.

Eigenschaften: Lockeres, farbloses Pulver, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Vorgang: Einfache Umsetzung. Genaue Formulierung ist jedoch nicht anzugeben, da das Aluminiumsilikat mehr oder weniger weit hydrolisiert. Siehe obige Formel.

Literatur: —.

IV. Gruppe: Kohlenstoff, Silizium, Zinn, Blei

130. Tetrachlorkohlenstoff

Kohlenstofftetrachlorid



$CCl_4 = 154$

Ausgangsstoffe: 250 g Chloroform,
Chlorgas (Präp. 187),
etwas Quecksilber.

Geräte: Rundkolben 1000, Kugelkühler, Fraktionierkolben 300 bis 500, Gaswaschflasche, Chlorentwicklungsapparat oder Chlorbombe.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man leitet mit Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas mittels eines langen Glasrohres durch einen Kugelkühler in einen Rundkolben (1000), der mit 250 g Chloroform beschickt ist. Die Reaktion verläuft am besten direkt im Sonnenlicht, geht aber, wenn sie einmal eingeleitet, auch im diffusen Licht weiter. Ein kleiner Zusatz von Antimontrichlorid oder Chlorjod macht von der Einwirkung des Lichtes unabhängig. Wenn kein Chlor mehr aufgenommen wird, schüttelt man das Reaktionsprodukt zur Entfernung des überschüssigen Chlors mit einigen ccm metallischem Quecksilber und fraktioniert aus dem Wasserbade.

Ausbeute: Etwa 300 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruch. D = 1,63, Kp. 74,8—78,1°. In H_2O nicht löslich, mischbar mit Alkohol und Äther.

Vorgang: $CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$

Literatur: E. I, 317.

131. Acidum carbonicum anhydricum

Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid



$CO_2 = 44$

Wird am zweckmäßigsten aus groben Stücken weißem Marmor und verdünnter Salzsäure im Kippschen Apparat hergestellt. Zur Entwicklung von 22,4 l = 44 g CO_2 sind theoretisch 100 g Marmor und 300 g 25%ige Salzsäure notwendig. Das Gas wird zur Trocknung durch Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure geleitet.

132. Acidum hydrocyanicum

Verdünnte Blausäure


HCN = 27

Ausgangsstoffe: 20 g Kaliumferrocyanid,
10 g konz. Schwefelsäure.

Geräte: Fraktionierkolben 200, Tropftrichter 50, Vorstoß gebogen.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Der Fraktionierkolben wird mit einem Tropftrichter versehen und mit einem langen, schräg absteigenden Liebigkühler mit Vorstoß verbunden. Der Vorstoß taucht eben in 100 ccm in einem Erlenmeyer befindliches Wasser ein. In den Fraktionierkolben bringt man das grob zerriebene Kaliumferrocyanid und 40 ccm Wasser. In den Tropftrichter kommen 10 ccm Wasser und 10 g Schwefelsäure. Dann wird der Kühler angestellt und die verdünnte H_2SO_4 langsam zugegeben. Nun wird durch Umschwenken gemischt und auf dem Drahtnetze erhitzt. Man destilliert so lange, wie der Rückstand noch feucht ist. Nach beendeter Destillation wird die Blausäurelösung gut gemischt und der Gehalt an HCN titrimetrisch bestimmt. Wegen der außerordentlichen Giftigkeit der Blausäure ist unter einem gut ziehenden Abzuge zu arbeiten und eine Einatmung auf alle Fälle zu vermeiden.

Ausbeute: 100 ccm etwa 5%iger Säure.

Eigenschaften: Klare, farblose Flüssigkeit, die Lackmuspapier schwach rötet, Geruch nach Bittermandelöl. Mit $AgNO_3$ entsteht weißer Niederschlag von AgCN.

Vorgang: $K_4[Fe(CN)_6] + 3\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + FeSO_4 + 6\,HCN$

Literatur: H. I, 161.

133. Acidum silicicum praecipitatum

Gefällte Kieselsäure


$[H_2SiO_3 = 78]$

Ausgangsstoffe:
250 g Wasserglaslösung (Liq. Natr. silicici.) (Präp. 30),
verdünnte Salzsäure (10%ig).

Geräte: Filtrierstutzen 1000, Porzellanschale 500, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Die Wasserglaslösung wird mit 250 ccm Wasser verdünnt und unter Umrühren so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit mit Dimethylaminoazobenzol

deutlich rot gefärbt wird. Die Mischung wird dann auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand so lange mit heißem Wasser digeriert, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Dann wird abgesaugt, nochmals gewaschen, bei 100° getrocknet, zerrieben und fein gesiebt.

Ausbeute: Etwa 150 g.

Eigenschaften: Zartes, weißes, sehr leichtes in Wasser unlösliches, in Natronlauge leicht lösliches Pulver.

Prüfung: Wird 1 g Kieselsäure mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat durch $AgNO_3$ höchstens schwach opalisierend getrübt werden (Cl'). 10 ccm des Filtrates dürfen beim Verdampfen höchstens 1 mg Rückstand hinterlassen.

Vorgang: Die Wasserglaslösung enthält etwa 35% Natriumtri- und -tetrasilikat, die durch Salzsäure, in der Hauptsache unter Bildung von Metakieselsäure, zersetzt werden.

Bemerkung: Acidum silicicum pultiforme ist die mit Wasser gewaschene, nur ausgepreßte, aber nicht getrocknete Säure.

Literatur: H. I, 218.

134. Acidum silicicum solubile

Lösliches Kieselsäurehydrat, kolloidale Kieselsäure

Ausgangsstoffe: 50 g Wasserglaslösung (Präp. 30),
500 ccm verdünnte Salzsäure (etwa 5%ig).

Geräte: Filtrierstutzen 1000, Dialysiervorrichtung, Fraktionierkolben 500.

Dauer: Einige Tage (1).

Ausführung: Man gießt die mit 500 ccm Wasser verdünnte Wasserglaslösung unter Umrühren in 500 ccm überschüssige verdünnte Salzsäure (etwa 5%ig), wobei keine Fällung eintreten darf, andernfalls sind die Lösungen zu konzentriert. Die Flüssigkeit bringt man zur Dialyse in einen großen Pergamentpapierbeutel, den man in einen großen Topf mit Wasser hängt. Zuerst dialysiert man gegen Leitungswasser und zum Schlusse gegen destilliertes Wasser so lange, bis einige Tropfen des Blaseninhaltes nach dem Ansäuern mit HNO_3 und $AgNO_3$ keine Trübung mehr geben.

Die Kieselsäurelösung wird alsdann im Destillierkolben im Vakuum konzentriert, wobei man eine 3—5%ige Kieselsäurelösung erhalten kann, ohne daß diese gelatiniert. Die Stabilität der Lösung richtet sich sehr nach ihrem Reinheitsgrade; vorhandene Salze und Säuren wirken koagulierend. Eine weitere Konzentration auf 10% ist durch Einstellen der verdünnten Lösung in einen Schwefelsäureexsikkator möglich.

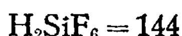
Vorgang: Siehe Präp. 133.

Eigenschaften: Farblose, kolloidale Lösung, die beim Fernhalten von Alkali (Flaschen aus Jenaer Glas) monatelang beständig ist.

Literatur: E. I, 336.

135 a. Acidum hydrosilicofluoricum

Kieselfluorwasserstoffsäure,
Siliziumfluorwasserstoffsäure



$H_2SiF_6 = 144$

und

135 b. Natrium silicofluoratum

Kieselfluornatrium



$Na_2SiF_6 = 188$

Ausgangsstoffe: 50 g gepulverter Flußspat,
250 ccm konz. Schwefelsäure,
50 g trockner, feiner Seesand.

Geräte: Rundkolben 500, Standzylinder 250, Koliertuch.

Dauer: 1 Tag (1/4).

I. Darstellung der Säure

Ausführung: Man mischt den Flußspat mit der gleichen Menge Seesand, gibt in einem Rundkolben, der mit einem zweifach rechtwinkelig gebogenen Ableitungsrohr versehen ist, und erwärmt gelinde mit der Schwefelsäure. Das dabei entstehende Fluorsilizium SiF_4 leitet man durch ein nicht zu enges Rohr in einen Standzylinder, der 200 ccm Wasser und auf dem Boden eine 1—2 cm hohe Schicht Quecksilber enthält. Das Einleitungsrohr muß, um eine Verstopfung zu vermeiden, eben in das Hg eintauchen. Es entsteht unter Abscheidung von Kieselsäure, die man öfters durch Umschwenken verteilt, Kieselfluorwasserstoffsäure. Ist die Gasentwicklung beendet, so wird die Kieselsäure durch Leinwand abkoliert, mit wenig Wasser nachgewaschen und die Flüssigkeit filtriert.

Ausbeute: 200 g einer etwa 6%igen wäßrigen Säure.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, D = 1,060—1,065. Sie greift Glasgefäße zwar nur mäßig, aber immerhin merklich an. Die Säure ist giftig und wirkt ätzend.

Prüfung: Strontiumchloridlösung darf keinen Niederschlag geben (SO_4''). Bariumchlorid gibt einen Niederschlag von Kieselfluorbarium.

Gehaltsbestimmung: Durch Titration mit Natronlauge.

Vorgang: I. $CaF_2 + SiO_2 + 2 H_2SO_4 = 2 CaSO_4 + 2 H_2O + SiF_4$

II. $3 SiF_4 + 4 H_2O = Si(OH)_4 + 2 H_2SiF_6$

II. Darstellung des Natriumsalzes

Aus obiger Säure durch Neutralisation mit Natriumkarbonat und Eindampfen auf dem Wasserbade.

Eigenschaften: Weißes, körniges, in H_2O weniger lösliches Pulver oder weiße Kristalle.

Wird zur Ungeziefervertilgung benutzt.

Literatur: M. 281; H. I, 171.

136. Stannum-Ammonium chloratum

Stanni-Ammoniumchlorid, Pinksalz

$SnCl_4 \cdot 2 NH_4Cl$ oder $(NH_4)_2SnCl_4 = 367$

Ausgangsstoffe: 30 g Zinnchlorür (Präp. 137),
14,2 g Ammoniumchlorid,
Chlorgas (Präp. 187).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche, Chlorapparatur.

Dauer: (1 Tag (½).

Ausführung: 30 g Zinnchlorür werden unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure in 15 ccm Wasser gelöst und in diese Lösung bis zur dauernden Sättigung Chlorgas eingeleitet. Dann wird zur Verjagung des überschüssigen Chlors kurze Zeit erhitzt und mit einer Lösung von 14,2 g Ammoniumchlorid in 20 ccm heißem Wasser versetzt. In der Kälte scheidet sich das Pinksalz aus, wird abgesaugt und mit wenigen Tropfen Wasser abgespült. Aus der Mutterlauge, die noch einige Gramm Zinn enthält, fällt man am besten mit Salpetersäure Metazinnsäure aus.

Ausbeute: 35—40 g.

Eigenschaften: Weißes, luftbeständiges, kristallines Pulver oder farblose Kristalle. Löslich in 3 T. H_2O (15%ig).

Vorgang: I. $SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$

II. $SnCl_4 + 2 NH_4Cl = (NH_4)_2SnCl_6$

Literatur: Manual.

137. Stannum chloratum

Stannochlorid, Zinnchlorür

$SnCl_2 \cdot 2 H_2O = 225$

Ausgangsstoffe:

100 g granuliertes reines Zinn oder besser noch feine Drehspäne,
250 g Salzsäure (25%ig).

Geräte: Mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: Einige Tage (1/4).

Ausführung: In einem Halbliterkolben übergießt man das möglichst reine Zinn mit etwa 250 ccm Salzsäure (25%ig), stellt den Kolben zunächst einen Tag an einen warmen Ort und erhitzt ihn dann längere Zeit auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit wird dann abgegossen, durch Glaswolle filtriert, mit wenig Salzsäure versetzt und in einer Porzellanschale bis zur Kristallisation eingedampft. Nach dem Absaugen kann die Mutterlauge weiter eingedampft werden. Die Kristalle werden zwischen Filtrierpapier an einem warmen Ort schnell getrocknet und in gut verschlossenem Gefäß aufbewahrt.

Ausbeute: 160—175 g.

Eigenschaften: Farblose, gewöhnlich etwas feucht aussehende Kristalle von saurer Reaktion. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 100° wird es wasserfrei, schmilzt dann bei 250°, destilliert bei etwa 600° und erstarrt zu einer farblosen Kristallmasse von wasserfreiem Zinnchlorür. In salzsäurehaltigem H_2O sowie in Alkohol ist es klar löslich, durch viel H_2O wird es unter Abscheidung von basischem Stannochlorid Sn(OH)Cl zerlegt. An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und geht in unlösliches Stannioxychlorid $SnOCl_2$ über.

Vorgang: $Sn + 2\,HCl = SnCl_2$

Literatur: H. II, 761.

Anschlußpräparat: Stannum-Ammonium chloratum 136.

138. Stannum tetrachloratum

Zinntetrachlorid

$SnCl_2 = 260$

Ausgangsstoffe: 75 g Zinngranalien (möglichst feine), Chlorgas (Präp. 187).

Geräte: 3—4 cm weites etwa 40 cm langes einseitig zugeschmolzenes Glasrohr, Fraktionierkolben 100—150, Chlorapparatur.

Dauer: 2 Tage (1/2).

Ausführung: Man bringt die Granalien in das aufrechtstehende Rohr, das höchstens zu 1/4 damit gefüllt sein darf. Das Rohr ist durch einen Kork verschlossen, durch den ein Einleitungsrohr bis auf den Boden führt und ein zweites, das oben mündet und zum Ableiten des überschüssigen Chlors in den Abzug dienen soll. Zuerst leitet man einen mäßigen, später, wenn sich Flüssigkeit gebildet hat, einen schnellen Chlorstrom hindurch. In dem Maße, wie sich unten Flüssigkeit abscheidet, zieht man das Einleitungsrohr höher, das aber stets noch eintauchen muß. Ist alles Zinn umgesetzt, so unter-

bricht man, läßt das $SnCl_4$ mit einigen Körnchen Zinn zur Entfernung des überschüssigen Chlors bis zum nächsten Tage verschlossen stehen und destilliert das Produkt aus einem Fraktionierkolben mit vorgelegtem Liebigkühler. In den Kolben bringt man etwas Stanniol. Die ersten Tropfen des Destillats werden verworfen und das farblos Übergehende zwischen 110—117° aufgefangen. Es wird am besten eingeschmolzen aufbewahrt.

Ausbeute: Etwa 150 g.

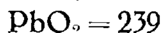
Eigenschaften: Farblose, an der Luft rauchende, schwere Flüssigkeit Kp. 113,5—114°. Werden 3 T. mit 1 T. H_2O vermischt, so erstarrt die Mischung zu einer weichen kristallinen Masse von $SnCl_4 \cdot 5 H_2O$ (Zinnbutter). Mit mehr H_2O wird es in der Wärme hydrolytisch zersetzt unter Abscheidung von Metazinnsäure.

Vorgang: $Sn + 2 Cl_2 = SnCl_4$

Literatur: Bi. 77.

139a. Plumbum hyperoxydatum

Bleidioxyd (Bleisuperoxyd)



$PbO_2 = 239$

und

139b. Plumbum nitricum

Bleinitrat



$Pb(NO_3)_2 = 331$

Ausgangsstoffe: 100 g Mennige (Präp. 142),
200 g Salpetersäure (25%ig).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: 100 g Mennige werden in einem Kolben mit einer Mischung von 250 ccm Wasser und 200 g Salpetersäure (25%ig) übergossen und unter wiederholtem Umschütteln 1 Tag stehengelassen. Nach Zusatz von 200 ccm Wasser wird das gebildete PbO_2 abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Das Filtrat wird zur Kristallisation eingedampft, das ausgeschiedene Bleinitrat abgesaugt und mit sehr wenig kaltem Wasser nachgewaschen.

Ausbeute: Etwa 25—30 g PbO_2 und 75—80 g $Pb(NO_3)_2$

Vorgang: $Pb_3O_4 + 4 HNO_3 = PbO_2 + 2 Pb(NO_3)_2 + 2 H_2O$

Eigenschaften:

Bleidioxyd: Dunkelbraunes, schweres Pulver, unlöslich in H_2O und HNO_3, löslich in HNO_3 unter Zusatz von H_2O_2 oder

reduzierenden Stoffen. Mit HCl gibt es Cl_2 und $PbCl_2$. Wird Schwefel mit PbO_2 zusammen gerieben, so entzündet er sich.

Bleinitrat: Farblose, luftbeständige Kristalle, löslich in 2 T. kaltem oder 0,75 T. siedendem H_2O, unlöslich in Alkohol, wäßrige Lösung reagiert durch Hydrolyse sauer.

Literatur: H. II, 505, 498.

Anschlußpräparate: Bleijodid 140,
Bleioxyd 141.

140. Plumbum jodatum

Bleijodid

$PbJ_2 = 461{,}0$

Ausgangsstoffe: 20 g Bleinitrat (Präp. 139b),
20 g Jodkalium (Präp. 47).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man gießt eine klare Lösung von 20 g Bleinitrat in 200 ccm Wasser in eine Lösung von 20 g Jodkali in 100 ccm Wasser, trennt und wäscht den Niederschlag zunächst durch Dekantieren, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei gelinder Wärme im Dunkeln.

Ausbeute: 20—22 g.

Eigenschaften: Schweres, gelbes, geruchloses Pulver, das beim Erhitzen unter Entwicklung von violetten Joddämpfen schmilzt. Löslich in 2000 T. kaltem und 200 T. heißem H_2O. Aus der heißen Lösung scheidet es sich in Form glänzender, goldgelber Blättchen ab.

Vorgang: $Pb(NO_3)_2 + 2\,KJ = PbJ_2 + 2\,KNO_3$

Literatur: B. II, 361.

141. Plumbum oxydatum Lithargyrum

Bleioxyd, Bleiglätte

$PbO = 223{,}2$

Ausgangsstoffe: 100 g Bleinitrat (Präp. 139b) oder 100 g Bleiweiß oder ausgelaugter Rückstand von der Darstellung von Kalium- oder Natriumnitrit (Präp. 49, 23).

Geräte: Hessischer Tiegel.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man erhitzt einen Porzellantiegel oder hessischen Tiegel zum schwachen Rotglühen und trägt das zerriebene Salz

löffelweise und mit der Vorsicht ein, daß nicht eher eine neue Portion hinzukommt, bis die vorige größtenteils zerlegt ist, wobei man jedesmal den Tiegel bedeckt. Wenn alles eingetragen ist und keine braunen Dämpfe mehr entweichen, setzt man das Erhitzen noch 1/4 Stunde fort. Nach dem Erkalten wird der Inhalt zerrieben und gesiebt.

Will man die ausgelaugten Rückstände von der Herstellung der Alkalinitrite (Präp. 23, 49) zur Darstellung von Bleioxyd benutzen, so kocht man diese nochmals mit Wasser aus, trocknet, zerreibt, siebt von eventuell vorhandenen größeren Bleistückchen ab und glüht einige Zeit im hessischen Tiegel.

Ausbeute: Etwa 65 g aus 100 g Bleinitrat.
Etwa 85 g aus 100 g Bleiweiß.

Eigenschaften: Gelbes oder rotgelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 410.

Vorgang: I. $2\,Pb(NO_3)_2 = 2\,PbO + 4\,NO_2 + O_2$
II. $(PbCO_3)_2 + Pb(OH)_2 = 3\,PbO + H_2O + 2\,CO_2$

Literatur: Wittstein 625; H. II, 498.

142. Minium

Mennige

$Pb_3O_4 = 685{,}66$

Ausgangsstoffe: 100 g Natriumnitrat,
60 g Cerussa,
3,2 g Kali chloricum.

Geräte: Hessischer Tiegel, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das Natriumnitrat wird mit dem Bleiweiß gut verrieben und in einem hessischen Tiegel oder in einer Porzellanschale langsam bis zum Schmelzen erhitzt. Bei etwa 170° beginnt das Bleikarbonat CO_2 abzuspalten und das Gemisch nimmt eine kanariengelbe Färbung an (PbO). Man erhitzt jetzt nur langsam weiter, um die Zersetzung des basischen Karbonats zu vollenden. Ist die Masse gleichmäßig hellgelb, so steigert man die Temperatur auf etwa 450°. Das Optimum der Mennigebildung liegt bei 470°. Bei über 500° wird die Mennige wieder zersetzt, bei unter 450° verläuft die Reaktion zu langsam. Zur Kontrolle der Temperatur verfährt man folgendermaßen: man stellt sich etwas Bleichlorid her und kristallisiert aus Wasser um. $PbCl_2$ schmilzt bei 485°. Man bringt hiervon in ein trocknes, enges Jenaer Reagenzglas und taucht dieses hin und wieder in die geschmolzene Masse. Das $PbCl_2$ darf gerade schmel-

zen. Man erhitzt die Mischung etwa 1/4 Stunde lang auf 450—485° und fügt dann im Verlaufe einer weiteren Viertelstunde unter gutem Umrühren nach und nach 3,2 g Kalichloricum hinzu. Nach der Zugabe erhitzt man noch gut eine halbe Stunde und läßt dann erkalten. Die Masse wird dann mit Wasser aufgekocht, abfiltriert und so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis daß das Waschwasser auf Zusatz von Jodkalistärkelösung und verdünnter Schwefelsäure keine Reaktion auf Jod mehr gibt. Zur weiteren Reinigung kann man die Mennige noch zweimal mit wenig starker Kalilauge auskochen und gut auswaschen. Im Trockenschrank bei 100° zu trocknen.

Ausbeute: Etwa 40 g.

Eigenschaften: Rotes, in H_2O unlösliches, schweres Pulver, das im wesentlichen aus Pb_3O_4 besteht. Beim Übergießen mit HCl geht es unter Cl-Entwicklung in weißes, kristallinisches $PbCl_2$ über. Beim Übergießen mit verdünnter HNO_3 entsteht braunes PbO_2.

Vorgang: I. $PbCO_3 = PbO + CO_2$

II. $3\,PbO + NaNO_3 = Pb_3O_4 + NaNO_2$

Literatur: Ch. Ztg. 1914, 38, 477; Ch. Ztrbl. 1936, I, 4957.

Anschlußpräparat: Bleidioxyd 139a.

V. Gruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut

143. Ammoniakgas

$NH_3 = 17$

Ausgangsstoffe:

Ammoniakflüssigkeit, konz. (25—30 %ig) (Liq. Ammon. caust. tripl.), Chlorkalzium.

Geräte: Stehkolben 500—1000, Trockenturm.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Am einfachsten erhält man einen kontinuierlichen Strom Ammoniak durch Erhitzen einer mit Chlorkalzium gesättigten Ammoniakflüssigkeit auf dem Drahtnetze. Das Gas wird zur Trocknung durch einen mit Natronkalk, gebranntem Kalk in Stücken oder Kaliumhydroxydstangen gefüllten Trockenturm geleitet.

Ausbeute: Aus 500 g etwa 150 l Gas.

Eigenschaften: Farbloses Gas von bekanntem Geruch, sehr leicht in Wasser mit alkalischer Reaktion, z. T. unter Bildung von NH_4OH löslich, ferner löslich in Alkohol und Äther. 1 Vol. H_2O nimmt bei 0° 1050 Vol. NH_3 auf.

Literatur: E. I, 235.

144. Ammonium bromatum

Ammoniumbromid, Bromammonium

$NH_4Br = 97{,}96$

Ausgangsstoffe:

80 g Brom,

125 g Ammoniakflüssigkeit (25%ig) (Liq. Ammon. caustici tripl.), Schwefelwasserstoffgas.

Geräte: Tropftrichter 50, Saugflasche 100, mittlere Nutsche, H_2S-Apparat.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: 80 g Brom läßt man mit einem Tropftrichter langsam in 125 g wäßrigen Ammoniak (25%ig), der sich in einem Erlenmeyerkolben (250) befindet, einlaufen. Tritt hierbei keine vollständige Entfärbung ein, so setzt man noch etwas Ammoniak hinzu. Alsdann erwärmt man auf 50—60°, sättigt mit Schwefelwasserstoff, läßt eine Stunde stehen, sättigt dann nochmals nach vorherigem Erwärmen und dampft die Mischung nach dem Filtrieren unter Rühren in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 150 ccm kochendem Wasser gelöst, filtriert und unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak zur Kristallisation, zum Schluß unter Rühren eingedampft. Nötigenfalls wird nach dem Absaugen der ersten Ausscheidung die Mutterlauge weiter eingedampft. Durch Zusatz von Alkohol kann man die Menge der Ausscheidung vergrößern. Durch kurzes Erwärmen in einer Schale auf dem Wasserbade entfernt man die anhaftenden Spuren Ammoniak.

Ausbeute: 70—85 g.

Eigenschaften: Farblose, prismatische Kristalle oder weißes, kristallinisches Pulver, löslich in 1,5 T. H_2O und in etwa 30 T. Alkohol.

Prüfung: DAB. 6, S. 57.

Vorgang: I. $2\,NH_3 + Br_2 = NH_2Br$ (Bromamin) $+ NH_4Br$.

II. $NH_2Br + H_2O = NH_4BrO$ (Ammoniumhypobromit)

III. $3\,NH_4BrO + 2\,NH_3 = 3\,NH_4Br + N_2 + 3\,H_2O$

und $NH_4BrO + H_2S = NH_4Br + H_2O + S$

oder als Gesamtgleichung: $(8\,NH_3 + 3\,Br_2 = N_2 + 6\,NH_4Br)$

Literatur: B. I, 346; Schm. 1933, 678.

145. Ammonium chloratum ferratum

Eisensalmiak

Ausgangsstoffe:

32 g Ammoniumchlorid,

9 g Eisenchloridlösung (Liq. ferri sesquichlor. DAB. 6, D 1,275 bis 1,285) (Präp. 210).

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Das Ammoniumchlorid wird in einer Porzellanschale mit der Eisenchloridlösung vermischt und unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Ausbeute: Etwa 34 g.

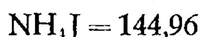
Eigenschaften: Pomeranzengelbes, kristallinisches, etwas hygroskopisches Pulver, in 3 T. Wasser löslich.

Vorgang: Eisensalmiak ist keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemisch der Komponenten.

Literatur: H. I, 1286.

146. Ammonium jodatum

Ammoniumjodid



$NH_4J = 144{,}96$

Ausgangsstoffe: 50 g Kaliumjodid (Präp. 47),
20 g Ammoniumsulfat,
etwa 400 ccm vergällter Alkohol.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1½ Tag (½).

Ausführung: Man löst einerseits das Jodkalium in 40 ccm und andererseits das Ammoniumsulfat in 30 ccm siedendem Wasser und gießt erstere heiß zur letzteren Lösung. Dann läßt man etwas abkühlen, setzt unter Umrühren 250 ccm vergällten Alkohol hinzu. Nach 12stündigem Stehen saugt man das gebildete Kaliumsulfat ab und wäscht mit Alkohol nach. Von dem Filtrat wird nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierten Ammoniaks der Alkohol größtenteils abdestilliert und dann der Kolbenrückstand auf dem Wasserbade vollends zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Kristallmasse wird fein zerrieben und am Rückflußkühler nochmals in der 9fachen Menge des abdestillierten Alkohols gelöst und zur Kristallisation beiseite gestellt. Getrocknet wird im Exsikkator.

Ausbeute: Etwa 40 g.

Eigenschaften: Trocknes, weißes, an der Luft zerfließendes und allmählich gelb werdendes, kristallines Pulver. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen und ist in 1 T. Wasser oder in 9 T. Weingeist löslich.

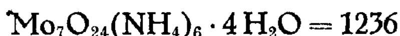
Vorgang: $2\,KJ + (NH_4)_2SO_4 = 2\,NH_4J + K_2SO_4$

K_2SO_4 ist in Alkohol nicht, NH_4J jedoch ziemlich leicht löslich.

Literatur: H. I, 397; Gmelin Kraut I, 2, 382.

147. Ammonium molybdaenicum

Ammoniummolybdat, molybdänsaures Ammonium



$Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4\,H_2O = 1236$

Ausgangsstoffe: 50 g Molybdänglanz,
etwa 300 ccm Ammoniakflüssigkeit (10 %ig).

Geräte: Eisenpfanne oder -schale, mittlere Saugflasche und Nutsche.

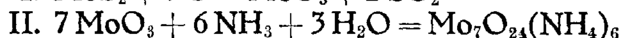
Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Der sehr fein gepulverte und durch mehrere Lagen Mull gebeutelte Molybdänglanz, der von jeder Mineralienhandlung zu beziehen ist, wird mit der gleichen Menge reinem mit Salzsäure ausgekochtem Seesand vermischt und auf einer Eisenpfanne so lange erhitzt, bis die Masse gelb geworden ist. Dann wird der Rückstand mit etwa 250 ccm Ammoniakflüssigkeit (10 %ig) durch Erwärmen in mehreren Portionen ausgezogen und abgesaugt. Falls der Rückstand noch Mineral enthält, was sich durch Graufärbung kenntlich macht, wird er nochmals geglüht und wieder ausgezogen. Der ammoniakalische Auszug wird durch Zusatz von wenig Schwefelammon vom Kupfer befreit, filtriert und zur Kristallisation eingedampft, wobei man durch öfteren Zusatz von kleinen Mengen NH_3 dafür sorgt, daß die Flüssigkeit bis zum Schluß ammoniakalisch bleibt. Ist die Lösung gelb gefärbt, so enthält sie Phosphorsäure, diese wird durch Zusatz von wenig Magnesiumchlorid zur ammoniakalischen Lösung entfernt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden nötigenfalls nochmals aus möglichst wenig ammoniakalischem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: Wechselnd, je nach Reinheit des Minerals. Im Durchschnitt etwa 50 g.

Eigenschaften: Farblose oder schwach bläuliche, sechsseitige Kristalle, die luftbeständig sind. Lösen sich in Wasser klar auf.

Vorgang: I. $MoS_2 + 7\,O = MoO_3 + 2\,SO_2$



II. $7\,MoO_3 + 6\,NH_3 + 3\,H_2O = Mo_7O_{24}(NH_4)_6$

Literatur: E. I, 457.

148. Ammonium nitricum

Ammoniumnitrat, salpetersaures Ammonium



$NH_4 \cdot NO_3 = 80$

Ausgangsstoffe: 200 g reine Salpetersäure (25 %ig),
etwa 140 g Ammoniakflüssigkeit (10 %ig),
etwas Alkohol.

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man neutralisiert in einer Porzellanschale die Salpetersäure mit Ammoniak und dampft die Lösung zur Kristallisation oder zur Trockne ein. Mit wenig Alkohol zu waschen, im Exsikkator zu trocknen und in gut geschlossenem Glase aufzuheben.

Ausbeute: 50—60 g.

Eigenschaften: Farblose, prismatische Kristalle oder Salzmasse. Geschmack kühlend salzig, löslich in 0,5 T. H_2O unter starker Temperaturerniedrigung, in 20 T. Weingeist. Es verflüchtigt sich bei starkem Erhitzen unter Zersetzung in Stickoxydul und Wasser:


$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O$


Vorgang: $HNO_3 + NH_4OH = NH_4 \cdot NO_3 + H_2O$

Literatur: H. I, 399.

149. Ammonium persulfuricum

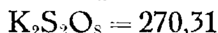
Ammoniumpersulfat


$(NH_4)_2S_2O_8 = 228$

und

150. Kalium persulfuricum

Kaliumpersulfat


$K_2S_2O_8 = 270{,}31$

Ausgangsstoffe: Ammoniumsulfat,
konzentrierte Schwefelsäure,
Ammoniak.

Geräte: Becherglas oder Batterieglas, etwa 500 ccm, poröse Pukallsche Tonzelle von gleicher Höhe und etwa 130—150 ccm Inhalt, Bleischlange, Platindrahtspirale aus einem etwa 5 cm langen und 0,5 cm dicken Draht, Stromquelle 12—14 Volt, Ampèremeter 0,5 bis 5 Ampère, Voltmeter 2—10 Volt, Regulierwiderstand.

Dauer: Einige Tage.

I. Darstellung von Ammoniumpersulfat

Ausführung: In dem Becherglas steht die Tonzelle. In dem zwischen Zelle und Glaswandung verbleibenden Raum muß bequem ein zu einem Spiralzylinder gewundenes dünnes Bleirohr Platz haben. Dieses dient gleichzeitig als Kathode und Kühlvorrichtung, indem man während des Versuches beständig Wasser durchfließen läßt. Die beiden Enden ragen ein gutes Stück über das Becherglas heraus und werden senkrecht zu den Batteriegiaswandungen umgebogen. An dem einen Ende wird zwecks Stromzuleitung ein Kupferdraht angelötet.

Als Anode dient ein etwa 5 cm langer, 0,5 mm dicker Platindraht, der, soweit er in die Flüssigkeit taucht, zu einer auseinandergezogenen Spirale gedreht und zweckmäßigerweise mit dem Ende in ein Glasrohr eingeschmolzen wird. Das Rohr wird mit Hg gefüllt, welches den Kontakt zur Stromzuleitung vermittelt. Der Draht wird vor dem Versuch ausgeglüht. Die Tonzelle wird mit einem in der Mitte durchbohrten Stück Asbestschiefer bedeckt, in dem mittels Stopfen die Anode befestigt wird, die bis zum Boden reicht. Außerdem wird in die Tonzelle ein Thermometer gestellt. Der Anodenraum der Tonzelle wird mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung in einer Mischung von 8 Vol. Wasser und 1 Vol. konz. Schwefelsäure (76,3 g lösen sich in 100 ccm H_2O bei 10°) gefüllt, während als Kathodenflüssigkeit ein Gemisch gleicher Volumen Wasser und konzentrierter Schwefelsäure dient.

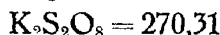
Man elektrolysiert mit einem Strom von 2—3 Ampère (2,5), zu dessen Erzeugung bei einem inneren Widerstand der Stromquelle von rund 1 Ω etwa 8—10 Volt Spannung notwendig sind. Die Temperatur des Elektrolyten soll möglichst tief sein, jedenfalls 20° nicht übersteigen. An der Anode beobachtet man geringe Sauerstoffentwicklung und Ozongeruch. Nach längerer Zeit (3—6 Stunden) scheidet sich in der Tonzelle Ammoniumpersulfat aus. Man unterbricht die Elektrolyse, filtriert den Inhalt der Tonzelle samt den an deren Wandung haftenden Kristallen durch Glaswolle. Dann trocknet man die Kristalle auf Ton.

Das Filtrat sättigt man wieder mit kristallisiertem Ammoniumsulfat, gibt es in die Zelle zurück, elektrolysiert wieder 3—4 Stunden, saugt erneut vom Persulfat ab und fährt so fort. Jede Beschickung, ausgenommen die erste, liefert etwa 20—40 g Ammoniumpersulfat, vorausgesetzt, daß sich die Temperatur im Innern der Tonzelle auch stets zwischen 10—20° hält und das Ammoniumsulfat sowie die Schwefelsäure rein sind. Die H_2SO_4 an der Kathode wird durch hineinwandernde NH_4-Ionen neutralisiert und schließlich alkalisch, womit eine plötzliche Schwächung des Stromes eintritt; von diesem Zeitpunkt ab muß frische H_2SO_4 eingefüllt werden. Andererseits verarmt die Anodenflüssigkeit an NH_3 und reichert sich an H_2SO_4 an; diese Veränderung wird durch die Abscheidung von Persulfat und durch die periodische Sättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ nicht ausgeglichen, weshalb man jeweils nach 2—3 Operationen in die Anodenlösung unter Eiskühlung so viel mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte Ammoniakflüssigkeit durch einen Trichter mit Kapillarrohransatz einfließen läßt, bis sie nur noch schwach sauer reagiert; eine hierbei ebenfalls eintretende Fällung besteht aus Ammonpersulfat und wird samt der Flüssigkeit in die Tonzelle gegossen. In der besprochenen Veränderung liegt der Grund dafür,

daß es unvorteilhaft ist, eine Füllung ununterbrochen 15—20 Stunden lang zu elektrolysieren; denn die anfänglich rasch vor sich gehende Bildung von Persulfat verlangsamt sich später und nach 3—5 Stunden wird die Stromausbeute ganz ungenügend. Die geringere Ausbeute bei der ersten Operation rührt daher, daß sich die Lösung zuerst mit Ammoniumpersulfat sättigen muß, bevor die Ausscheidung beginnt.

Das nach obigem Verfahren dargestellte Persulfat enthält durchschnittlich 3—5 % Verunreinigungen. Ganz rein erhält man das Salz durch Umkristallisieren aus 40—50° warmem Wasser unter nachfolgendem Abkühlen mit Eis. Wegen der großen Löslichkeit erleidet man dabei aber erhebliche Verluste, da der in Lösung bleibende Anteil infolge seiner Zersetzlichkeit fast ganz verlorengeht. Um größere Mengen zu reinigen, kristallisiert man deshalb nur einen kleinen Bruchteil um, löst die reinen Kristalle in möglichst wenig Wasser und deckt die Hauptmenge des unreinen Persulfats auf der Nutsche mit dieser Lösung und saugt scharf ab; derartig gereinigtes und sorgfältig über Chlorkalzium getrocknetes Ammoniumpersulfat ist ohne merkliche Zersetzung monatelang haltbar.

II. Darstellung von Kaliumpersulfat



$$K_2S_2O_8 = 270{,}31$$

Die schließlich in der Tonzelle und vom eben beschriebenen Reinigen des Salzes zurückbleibenden Mutterlaugen verarbeitet man zweckmäßig auf Kaliumpersulfat, indem man sie mit mäßig konzentrierter Kaliumkarbonatlösung vorsichtig versetzt und das hierbei fallende schwer lösliche $K_2S_2O_8$ absaugt.

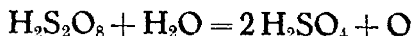
Ausbeute: Siehe Angaben im Text.

Eigenschaften:

Ammoniumpersulfat: Farblose, monokline Kristalle. In H_2O sehr leicht löslich, 100 T. lösen bei 15° 65 T. des Salzes. Trocken gut haltbar, zersetzt es sich in feuchtem Zustande schon bei Zimmertemperatur ziemlich rasch unter Abgabe von stark ozonisiertem Sauerstoff. Auch die wäßrige Lösung entwickelt beim Erwärmen stark ozonisierten Sauerstoff.

Kaliumpersulfat: Farblose, säulenförmige Kristalle, löslich in 50 T. H_2O. Verhalten wie Ammoniumpersulfat.

Gehaltsbestimmung: Man wiegt etwa 0,5 g ab und löst in 25 ccm n-NaOH, setzt 2 g KJ zu und erhitzt 3 Minuten zum Sieden. Nun kühlt man unter der Wasserleitung ab, säuert mit H_2SO_4 an und titriert mit n/10 Thiosulfat das ausgeschiedene Jod, welches dem nach



$$H_2S_2O_8 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + O$$

freiwerdenden Sauerstoff äquivalent ist.

1 ccm n/10 Thiosulfat = 0,0114 g $(NH_4)_2S_2O_8$
bzw. = 0,0135 g $K_2S_2O_8$

Vorgang: Wahrscheinlich bildet sich durch Entladung der HSO_4''-Ionen nach der Formel $2\,HSO_4' = H_2S_2O_8$ die Überschwefelsäure.

Literatur: Elbs, J. prakt. Ch. (2), 48 (1893), 186; V. I, 339.

151. Ammonium phosphoricum bibasicum

Sekundäres Ammoniumphosphat


$(NH_4)_2H \cdot PO_4 = 132$

Ausgangsstoffe: 100 g Phosphorsäure (25%ig),
etwa 80 g Ammoniakflüssigkeit (20%ig).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Man dampft in einer Porzellanschale 100 g Phosphorsäure etwa bis zur Hälfte ab, gibt dann so viel Ammoniakflüssigkeit (etwa 20%ig) hinzu (60—70 g), daß die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert, und dampft zur Kristallisation ein, indem man durch gelegentliche Zugabe kleinerer Mengen der Ammoniakflüssigkeit dafür sorgt, daß die Reaktion bis zum Schluß alkalisch bleibt. Die in der Kälte ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und auf Filtrierpapier oder Ton an der Luft rasch getrocknet. Aus der Mutterlauge kann man durch weiteres Eindampfen oder durch Alkoholzusatz noch eine weitere Menge gewinnen.

Ausbeute: 25—30 g.

Eigenschaften: Farblose, säulenförmige Kristalle oder weißes Kristallmehl von kühlend salzigem Geschmack, löslich in 4 T. kaltem oder 0,5 T. siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Vorgang: $H_3PO_4 + 2\,NH_4OH = (NH_4)_2HPO_4 + 2\,H_2O$

Literatur: H. I, 399.

152. Ammonium rhodanatum

Ammoniumrhodanid, Ammoniumsulfocyanid,
Rhodanammonium


$NH_4SCN = 76$

Ausgangsstoffe: 100 g Schwefelkohlenstoff,
150 g Alkohol,
200 g Ammoniak triplex (D. 0,912).

Geräte: Stöpselflasche 500, Saugflasche und kleine Nutsche.

Dauer: Einige Tage (1/2).

Ausführung: Man mischt in einer Glasstöpselflasche (500) 150 g Alkohol (96%ig), 200 g Ammoniak triplex (0,912) und 100 g Schwefelkohlenstoff und läßt die Flüssigkeit unter öfterem Umschütten einige Zeit stehen. In einigen Tagen (in einem warmen Raume auch schon in 24 Stunden) ist die Reaktion beendet. Die entstandene dunkelbraune Lösung wird in einer Porzellanschale bei mäßiger Wärme eingedampft, wobei Ammoniak, Schwefelammon und Alkoholdämpfe entweichen und große Mengen Schwefel ausgeschieden werden. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, wird sie heiß filtriert. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und aus möglichst wenig heißem Wasser oder Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: Etwa 70 g.

Eigenschaften: Wasserhelle, glänzende Tafeln oder Blättchen, die an feuchter Luft etwas zerfließen. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol. In 108 T. lösen sich bei 0° 122,1 T., bei 20° 162,2 T. des Salzes. Bei etwa 70° tritt eine teilweise Umlagerung zu Thioharnstoff ein.

Vorgang: $CS_2 + 4 NH_3 = NH_4 \cdot SCN + (NH_4)_2S$

Literatur: V. I, 342; H. I, 167.

153. Hydrazinum sulfuricum

Hydrazinsulfat

$NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4 = 130$

Ausgangsstoffe:

200 ccm Ammoniakflüssigkeit (20%ig),
100 ccm n-Natriumhypochloritlösung (Präp. 18),
20 ccm verd. Schwefelsäure (25%ig),
etwas Leim.

Geräte: Erlenmeyerkolben 1000, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: In einem Erlenmeyerkolben (1000) bringt man 200 ccm 20%ige Ammoniakflüssigkeit, fügt 5 ccm 1%ige Leimlösung hinzu, dann 100 ccm n-Natriumhypochloritlösung, erhitzt sofort zum Kochen und erhält 1 Stunde lang im lebhaften Sieden, so daß alles überschüssige Ammoniak fortgeht und die Flüssigkeit sich etwa auf das halbe Volum konzentriert. Dann kühlt man gut in kaltem Wasser und setzt etwa 20 ccm verd. Schwefelsäure (25%ig) zu. Es bildet sich ein dicker Niederschlag von Hydrazinsulfat, den man absaugt, mit wenig kaltem Wasser nachwäscht und trocknet.

Ausbeute: 5—6 g (= 40—45% der Theorie).

Eigenschaften: Dicke glänzende Tafeln oder lange dünne Prismen, die bei 254° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich

in kaltem, leicht löslich in heißem H_2O, unlöslich in Alkohol. 100 T. H_2O lösen bei 22° 3,055 T. Hydrazinsulfat.

Vorgang: I. $NH_3 + HOCl = \underset{\text{Chloramin}}{NH_2 \cdot Cl} + H_2O$

II. $NH_2Cl + NH_3 = NH_2 \cdot NH_2 + HCl$

Literatur: V. I, 114.

154. Hydroxylaminum sulfuricum

Hydroxylaminsulfat

$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 = 164{,}14$

und

155. Hydroxylaminum hydrochloricum

Hydroxylaminhydrochlorid

$NH_2OH \cdot HCl = 69{,}5$

Ausgangsstoffe: 69 g Natriumnitrit (Präp. 23),
208 g Natriumbisulfit (Präp. 13),
150 g Kaliumchlorid, etwas Alkohol,
Eis.

Geräte: Weit- und kurzhalsiger Rundkolben 2000, Tropftrichter 250, Rundkolben 1000, Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 2 Tage (½).

a) Hydroxylaminsulfat

Ausführung: In einen weit- und kurzhalsigen Jenaer Rundkolben (2000) bringt man das fein gepulverte Nitrit, sowie etwa 250—500 g zerstoßenes Eis. Dann läßt man unter stetem Umschwenken aus einem Tropftrichter langsam eine Lösung von 208 g Natriumbisulfit in 300 ccm Wasser einfließen. Es muß zuletzt noch Eis vorhanden sein, andernfalls muß rechtzeitig wieder etwas zugegeben werden. Dann wird eine kaltgesättigte Lösung von 150 g Kaliumchlorid (in etwa 450 ccm H_2O) hinzugefügt und zur Kristallisation 24 Stunden lang stehengelassen. Es scheidet sich die Hälfte der berechneten Menge hydroxylamindisulfosaures Kali in harten, kompakten Kristallen aus, welche sich leicht von geringen Mengen der feinen Nadeln des nitrilsulfosauren Salzes durch Abschlemmen mit Wasser trennen lassen. Durch Umkristallisation aus heißem Wasser, dem ein wenig Kalilauge oder NH_3 zugefügt ist, kann das Salz, welches einige Neigung zeigt, übersättigte Lösungen zu bilden, gereinigt werden; es schießt dann in schönen, glänzenden Kristallen an. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

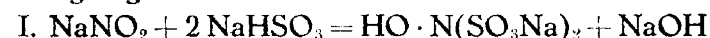
Die Hydrolyse zum Hydroxylamin führt man in der Weise aus, daß man das Salz in starker wäßriger Lösung einige Stunden auf

dem Drahtnetz kocht, wobei es glatt zerfällt. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich zuerst K_2SO_4 als schwer lösliches Salz, dann Hydroxylaminsulfat aus. Beide werden durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Aus der Mutterlauge fällt man mit Alkohol noch Hydroxylaminsulfat aus.

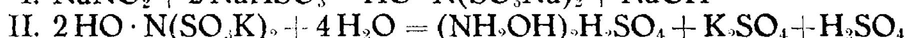
Ausbeute: 20—30 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle. Durch Glühen auf K_2SO_4-Freiheit prüfen.

Vorgang:



I. $NaNO_2 + 2\,NaHSO_3 = HO \cdot N(SO_3Na)_2 + NaOH$



II. $2\,HO \cdot N(SO_3K)_2 + 4\,H_2O = (NH_2OH)_2H_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$

b) Hydroxylaminhydrochlorid

Es werden 25 g Hydroxylaminsulfat in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 37,2 g Bariumchlorid in 60 ccm heißem Wasser versetzt. Nach einiger Zeit wird das ausgeschiedene $BaSO_4$, nötigenfalls durch Zentrifugieren, abgetrennt und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft und mit Alkohol versetzt. Vorher prüft man auf SO_4''- und $Ba^{\cdot\cdot}$-Freiheit.

Ausbeute: 16—18 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, löslich in 1 T. H_2O, 15 T. Alkohol und in Glyzerin. Wäßrige Lösung rötet Lackmus, bläut aber Kongopapier nicht. Die wäßrige Lösung reduziert Ag- und Hg-Salze zu Metall, aus alkalischer Kupfertartratlösung scheidet sich Cu_2O ab.

Literatur: V. I, 122; H. I, 1500.

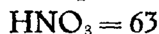
156 a. Acidum nitricum fumans

Rote rauchende Salpetersäure

und

156 b. Acidum nitricum purum

Reine Salpetersäure



$HNO_3 = 63$

Ausgangsstoffe: 165 g Natriumnitrat,
100 g konz. Schwefelsäure.

Geräte: Retorte 500, Sandbad.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man destilliert aus einer Retorte mit vorgelegtem Liebigkühler das Gemisch des Salpeters und der konz. Schwefelsäure aus einem Sandbade. Anfangs geht reine Salpetersäure über. Gegen Ende der Destillation verstärkt man die Flamme, was die Entwicklung brauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd zur Folge hat.

Diese braunen Dämpfe lösen sich in der zuerst übergegangenen Salpetersäure auf unter Bildung von roter rauchender Säure. Will man farblose konz. Säure herstellen, so erwärmt man zur Entfernung des NO_2 nach beendeter Destillation die Flüssigkeit auf 60—80° und saugt Luft oder leitet CO_2 hindurch, bis sie vollkommen farblos ist.

Ausbeute: 100—140 g.

Eigenschaften: Rote rauchende HNO_3 : D = 1,476. Gehalt 86% HNO_3. Reine konz. HNO_3 : D = 1,400. Gehalt 65% HNO_3.

Prüfung: Siehe unter Acid. nitricum im DAB. 6, S. 24.

Vorgang: $2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HNO_3$

Literatur: V. I, 132.

157. Phosphoroxychlorid

Phosphorus oxychloratus

$POCl_3 = 153{,}39$

Ausgangsstoffe: 50 g Phosphortrichlorid (Präp. 159),
20 g Phosphoroxychlorid,
16 g Kaliumchlorat ($KClO_3$) (Präp. 40).

Geräte: Rundkolben 100—150, Kugelkühler, Tropftrichter 50, Fraktionierkolben 100, Ölbad.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: In den Rundkolben bringt man das fein gepulverte trockene Kaliumchlorat und überschichtet mit 20 g Phosphoroxychlorid. Den Kolben versieht man mit einem Kugelkühler. In den Kühler hängt man lose einen Tropftrichter mit langem Rohr, der 50 g Phosphortrichlorid enthält, ein. Läßt man nun das Chlorid langsam zutropfen, so bewirken die ersten Tropfen eine lebhafte, eventuell explosionsartige, aber ungefährliche Reaktion; die schwach gelbgefärbte Flüssigkeit gerät in lebhaftes Sieden und entfärbt sich. Man kann nun das Trichlorid etwas rascher zufließen lassen. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man das Phosphoroxychlorid auf dem Ölbade bei 150° ab.

Ausbeute: Fast quantitativ, 70—72 g (einschließlich der zugesetzten 20 g).

Eigenschaften: Stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp 107,2°. In einer Kältemischung erstarrt es, schmilzt jedoch bei + 1,8° wieder.

Vorgang: $PCl_3 + 3\,O$ (aus dem Chlorat) $= POCl_3$

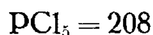
Um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, bedeckt man das Chlorat mit Phosphoroxychlorid.

Bemerkung: $POCl_3$ wird auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Thionylchlorid (Präp. 182) erhalten.

Literatur: V. I, 170.

158. Phosphorpentachlorid

Phosphorus pentachloratus



$PCl_5 = 208$

Ausgangsstoffe: 100 g Phosphortrichlorid (Präp. 159),
Chlorgas (Präp. 187).

Geräte: Weithalsiges Stöpselglas 250, Chlorentwicklungsapparat.

Dauer: Einige Tage (1/2).

Ausführung: Man bringt das Trichlorid in eine weithalsige Glasstöpselflasche (250), setzt diese zur Kühlung in Eiswasser und leitet unter dem Abzug durch eine weite dickwandige Einleitungsröhre, die nur wenig eintaucht (da sonst Verstopfung eintritt), einen Strom trocknes Chlor ein. Sobald die Masse breiig ist, arbeitet man sie mit einem Glasstab öfters durch, leitet wieder Chlor ein und wiederholt dieses so lange, bis man eine vollkommen trockene Masse erhält. Die letzte Menge Trichlorid ist erst in Pentachlorid übergegangen, wenn sich über der völlig zerdrückten Masse, nachdem sie in der mit Chlor gefüllten Flasche unter häufigem Umschütteln mehrere Tage gestanden hat, noch Chlor befindet. Andernfalls muß nochmals Cl eingeleitet werden. Alsdann verdrängt man das überschüssige Cl durch einen trockenen Kohlensäurestrom. Das Pentachlorid wird in gut paraffinierten Gefäßen oder besser eingeschmolzen in Ampullen aufbewahrt.

Ausbeute: Etwa 150 g.

Eigenschaften: Weiße oder nur schwach gelbliche, kristalline Masse oder rhombische Kristalle, die bei 100°, ohne zu schmelzen, sublimieren. Kp unter teilweiser Zersetzung bei 160—165°.

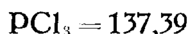
Vorgang: $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$

Literatur: E. I, 267.

Anschlußpräparat: Thionylchlorid 182.

159. Phosphortrichlorid

Phosphorus trichloratus



$PCl_3 = 137{,}39$

Ausgangsstoffe: 50 g roter Phosphor (gut getrocknet),
75 g Phosphortrichlorid, Chlorgas.

Geräte: Langhalsiger Rundkolben 250, mit seitlichem, weitem, im Winkel von 45° schräg nach oben gerichtetem Ansatzrohr, Kugelkühler, Chlorentwicklungsapparat (Präp. 187) oder Chlorbombe, Gaswaschflasche 250.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: In den Kolben gibt man 50 g trockenen, roten Phosphor und überschichtet ihn mit 75 g Phosphortrichlorid; durch den den Hals verschließenden Kork geht ein 8—10 mm weites Glasrohr bis fast auf den Boden. Oben ist daran ein seitliches Ansatzrohr angeschmolzen zum Einleiten des Chlors. In den in den Kolben gehenden senkrechten Rohrteil wird mittels eines Korkstopfens ein Glasstab von 5—6 mm Dicke eingesetzt, dessen Länge so zu bemessen ist, daß er, wenn er ganz heruntergeschoben ist, unten nicht aus dem Rohre herausragt. Er hat den Zweck, bei der etwaigen Bildung von PCl_5 und dadurch herbeigeführten Verstopfung des Zuleitungsrohres dieses freimachen zu können. Der ganze Apparat ist vor Ingangsetzung des Versuches aufs sorgfältigste auszutrocknen.

Der Chlorstrom, der zunächst durch eine Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 geleitet wird, kann in ziemlich raschem Tempo eingeleitet werden. Anfänglich bildet sich wohl im oberen Teil des Kolbens ein wenig PCl_5, das aber bald wieder verschwindet. Durch die Reaktionswärme erwärmt sich der Kolben ziemlich, so daß eine Wärmezufuhr von außen nicht nötig ist. Um bei etwaigem Zerspringen des Kolbens einem Verlust der Substanz vorzubeugen, setzt man unter den Kolben eine Schale.

Die Menge von 50 g Phosphor kann man nach dieser Methode in 1½—2 Stunden bequem in PCl_3 umwandeln. Das erhaltene Rohprodukt wird direkt aus dem Kolben auf dem Wasserbade überdestilliert, indem man an Stelle des aufwärtsgerichteten Kühlers einen Glaswinkel mit absteigendem Kühler anbringt. Durch den Kolbenhals führt man ein Thermometer ein. Man fängt die zwischen 70 und 80° übergehenden Anteile auf.

Ausbeute: Etwa 200 g.

Eigenschaften: Farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,5971 bei 10°. An der Luft bildet sie weiße Nebel und reizt die Augen zu Tränen. Kp. 760 = 73,8°. Sie mischt sich mit CS_2, Benzol, Chloroform, Äther in jedem Verhältnis. Wasser und Alkohol dagegen zersetzen sie.

Vorgang: $2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$

Da der Phosphor ohne Zusatz von PCl_3 mit Chlor zu heftig reagieren würde, setzt man zur Mäßigung der Reaktion von vornherein eine gewisse Menge PCl_3 zu.

Literatur: R. 48.

Anschlußpräparate: Phosphoroxychlorid 157,
Phosphorpentachlorid 158,
Phosphorige Säure 162,
Chlorsulfonsäure 184.

160. Acidum phosphoricum

Phosphorsäure (ortho)



$H_3PO_4 = 98$

Ausgangsstoffe:

32 g gelber Phosphor,
350 g reine schwefelsäurefreie Salpetersäure (32,4 %ig; D = 1,2),
0,1 g Jod.

Geräte: Rundkolben 1000, Rückflußkühler.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung: Der Phosphor wird in die in dem Kolben befindliche kalte Salpetersäure (1 T. konz. 65 %ige + 1 T. Wasser) eingebracht, deren Dichte genau eingehalten werden muß, da bei zu starker Säure Explosionen und bei zu schwacher eine zu langsame Oxydation stattfindet. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler versehen und auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen des Phosphors erhitzt, dann vorsichtig 0,1 g Jod hinzugefügt und auf dem Wasserbade weiter erhitzt. Das im Kühlrohr ausgeschiedene Jod wird von Zeit zu Zeit mit einigen Kubikzentimeter Salpetersäure wieder in den Kolben zurückgespült. Wenn nach 3—4 Stunden der Phosphor in Lösung gegangen ist, wird in einer Porzellanschale auf dem Drahtnetze bis auf etwa 100 ccm bzw. so weit eingedampft, bis einige Tropfen der verdünnten Flüssigkeit mit Ferrosulfat und Schwefelsäure keine Salpetersäure-Reaktion mehr geben. Dann wird mit 200 ccm Wasser aufgenommen und in die erhitzte Lösung bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man läßt lose verstopft über Nacht stehen und filtriert am nächsten Tage von eventuell ausgeschiedenen Sulfiden ab. Das Filtrat erhitzt man bis zum Verschwinden des H_2S-Geruches, filtriert, eventuell nach dem Schütteln, mit einigen Filtrierpapierschnitzeln und stellt auf die vom DAB. 6 verlangte Dichte von 1,153 ein (25 %ige H_3PO_4).

Ausbeute: 300—350 ccm 25 %ige Säure.

Eigenschaften und Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 28.

Vorgang: Der Phosphor wird durch die Salpetersäure zur Phosphorsäure oxydiert, wobei ein kleiner Zusatz von Jod als Katalysator dient und die Oxydation beschleunigt.



$$P + 3\,HNO_3 = H_3PO_4 + 2\,NO_2 + NO$$

Literatur: E. I, 274; V. I, 161; H. I, 187.

Anschlußpräparat: Ammoniumphosphat 151.

161. Acidum phosphoricum glaciale

Glasige Phosphorsäure, Metaphosphorsäure

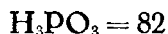


$HPO_3 = 80$

Ausgangsstoff: 50 g konz. sirupöse Phosphorsäure (80%ig).
Geräte: Platintiegel oder -schale.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: Man erhitzt eine gewogene Menge der Phosphorsäure (50 g) in einer gewogenen Platinschale so lange auf über 300°, bis der Wassergehalt des Rückstandes nicht mehr wesentlich abnimmt. Dann gießt man die geschmolzene Säure in einen kalten Porzellanmörser aus, zerstößt sofort nach dem Erkalten und bringt in ein Stöpselglas.
Ausbeute: Etwa 30 g.
Eigenschaften: Farblose, glasige Masse, die an der Luft zerfließt, beim Erhitzen zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt und in H_2O langsam, aber vollständig löslich ist.
Prüfung: a) Die wäßrige Lösung gibt nach dem Neutralisieren mit NH_3 mit $AgNO_3$ einen weißen (nicht gelben wie die gewöhnliche H_3PO_4) Niederschlag von $AgPO_3$, der in überschüssigem NH_3 und in HNO_3 löslich ist. b) Mit Eiweißlösung (aus Albumen ovi sicc.) gibt die wäßrige Lösung einen weißen gallertartigen Niederschlag, während die gewöhnliche H_3PO_4 und die Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ keine Fällungen geben.
Vorgang: $H_3PO_4 \rightarrow HPO_3 + H_2O$
Literatur: E. I, 273; H. I, 192.

162. Acidum phosphorosum

Phosphorige Säure



$H_3PO_3 = 82$

Ausgangsstoff: 50 g Phosphortrichlorid (Präp. 159).
Geräte: Tropftrichter 50.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: In einen 500-ccm-Kolben gibt man 250 ccm Wasser und fügt tropfenweise unter Umschwenken und Kühlen unter der Leitung 50 g Phosphortrichlorid hinzu. Die Lösung wird dann auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Sirupdicke, d. h. auf etwa 30 g, eingedampft. Meistens erstarrt der Rückstand beim Abkühlen im Schwefelsäure-Exsikkator kristallinisch. Andernfalls impft man mit einem Kristall von phosphoriger Säure. Bei zu hohem Erhitzen tritt PH_3-Geruch auf, und es bildet sich außerdem Phosphorsäure.

Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Farblose, kristalline Masse, an der Luft zerfließlich. Leicht löslich in Wasser.

Vorgang: $PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl$

Literatur: E. I, 269.

163. Acidum pyrophosphoricum

Pyrophosphorsäure

$H_4P_2O_7 = 178{,}08$

Ausgangsstoff: 50 g sirupöse Phosphorsäure (80%ig).

Geräte: Platinschale.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Die Phosphorsäure wird in einer Platinschale so lange auf 200—250° erhitzt, bis eine Probe in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert mit $AgNO_3$ nicht mehr einen gelblichen, sondern einen rein weißen Niederschlag gibt. Man gießt dann in einen kalten Porzellanmörser und bringt sofort nach dem Erkalten in ein gut schließendes Glas. Bei längerem und stärkerem Erhitzen bildet sich Metaphosphorsäure! (Siehe Präp. 161.)

Ausbeute: Etwa 35 g.

Eigenschaften: Weiches Glas oder undeutliche Kristalle. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser. Wäßrige Lösung hält sich ein halbes Jahr. Beim Erwärmen mit H_2O geht sie in gewöhnliche Phosphorsäure H_3PO_4 über.

Prüfung: 1. Die mit Natriumkarbonatlösung neutralisierte wäßrige Lösung gibt mit $AgNO_3$ einen weißen Niederschlag von Silberpyrophosphat $Ag_4P_2O_7$. 2. Die Säurelösung gibt mit Eiweißlösung zum Unterschiede von der Metaphosphorsäure (Präp. 161) aber keine Fällung.

Vorgang: $2\,H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$

Literatur: E. I, 273; H. I, 192.

164. Arsenum jodatum

Arsentrijodid

$AsJ_3 = 456$

Ausgangsstoffe: 10 g Arsenige Säure (As_2O_3),
50—75 ccm Salzsäure (25%ig),
50 g Kaliumjodid (Präp. 47).

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: 10 g Arsenige Säure werden durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade in möglichst wenig 25 %iger HCl gelöst (Abzug) und die Lösung mit einer Auflösung von 50 g Jodkali in 25 ccm HCl versetzt. Das sich sofort ausscheidende orangerote Arsentrijodid wird nach dem Erkalten abgesaugt und mehrmals mit wenig konzentrierter HCl nachgewaschen, bis das Waschwasser keine Jod-Reaktion mehr gibt. (Waschwasser und Mutterlauge zu den Jodresten!) Das AsJ_3 wird im Vakuumexsikkator zunächst über KOH und dann über H_2SO_4 getrocknet.

Ausbeute: 35—40 g.

Eigenschaften: Glänzendes, goldgelbes bis scharlachrotes, kristallisches Pulver, F 146°, Geruch jodartig. Löslich mit gelber Farbe in 3,5 T. H_2O und in 10 T. Weingeist, auch in Äther und Schwefelkohlenstoff. Aus Xylol läßt es sich umkristallisieren. Wäßrige Lösung ist neutral. Lösungen zersetzen sich bald.

Prüfung: 1 g AsJ_3 muß in 5 ccm CS_2 völlig löslich sein. Beim Erkalten darf es höchstens 0,1 % Rückstand hinterlassen.

Chemischer Vorgang: I. $As_2O_3 + 6\,HCl = 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O$

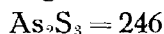
II. $2\,As_2Cl_3 + 6\,KJ = 2\,AsJ_3 + 6\,KCl$

Das Arsentrijodid läßt sich auch aus Arsen und Jod direkt darstellen. Siehe V. I, 189.

Literatur: Schm. 403.

165. Arsenum sulfuratum flavum

Arsentrisulfid, gelbes Schwefelarsen


$As_2S_3 = 246$

Ausgangsstoffe: 25 g Arsentrioxyd (Acid. arsenicos.),
100 g Salzsäure (25 %ig),
Schwefelwasserstoff.

Geräte: Kleine Saugflasche, kleine Nutsche, Schwefelwasserstoffkipp.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: In eine durch längeres Erwärmen hergestellte Lösung von 25 g Arsentrioxyd in einer Mischung von 100 g Salzsäure und 150 ccm Wasser wird bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet und der Kolben lose verstopft beiseite gestellt. Nach 24 Stunden Stehen muß die Flüssigkeit noch deutlich nach H_2S riechen, andernfalls wird das Einleiten wiederholt. Der Niederschlag wird abdekantiert, nochmals mit kaltem Wasser aufgerührt, abgesaugt und weiter gewaschen, bis das Waschwasser Lackmus nicht mehr rötet. Schließlich wird auf Ton getrocknet.

Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Gelbes, amorphes Pulver, unlöslich in H_2O und HCl, löslich in Alkalien, Ammoniak, Alkalikarbonaten und Alkalisulfiden. Beim Erhitzen färbt es sich dunkel, an der Luft erhitzt, verbrennt es zu As_2O_3 und SO_2.

Vorgang: I. $As_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,H_3AsO_3$

II. $2\,H_3AsO_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2O$

Literatur: H. I, 566.

166. Acidum arsenicicum

Arsensäure



$2\,H_3AsO_4 \cdot H_2O = 302$

Ausgangsstoffe:

100 g Arsentrioxyd in erbsengroßen Stücken,
100—110 g rote, rauchende Salpetersäure (D = 1,38).

Geräte: Rundkolben 500, Saugflasche 100, mittlere Nutsche, Baboblech oder Sandbad.

Dauer: 1—2 Tage.

Ausführung: Man erwärmt unter dem Abzug oder im Freien 100 g Arsentrioxyd langsam mit 100 g Salpetersäure im Rundkolben auf dem Baboblech oder Sandbad, bis sich keine Dämpfe von Stickoxyden mehr entwickeln. Die erhaltene Lösung gießt man von den unverbrauchten Stücken in eine Porzellanschale ab und verdampft, zuletzt unter Zusatz von 5 ccm rauchender Salpetersäure, zur Trockene, nimmt mit möglichst wenig Wasser auf, filtriert und prüft einige Tropfen nach dem Verdünnen mit Wasser mittels Schwefelwasserstoff auf Arsenige Säure. Entsteht nicht sofort ein gelber Niederschlag, dann dampft man zur Sirupdicke auf dem Drahtnetze ein. Entsteht jedoch noch eine gelbe Fällung, so muß nochmals unter Zusatz von Salpetersäure eingedampft werden. Nach dem Impfen mit einigen Kristallen von Arsensäure läßt man zur Kristallisation im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium und Kalihydrat stehen. Bei richtig getroffener Konzentration erhält man sehr schöne große Kristalle; war die Kristallisation jedoch zu schnell erfolgt, so saugt man die Masse ab, schmilzt die Kristalle bei gelinder Wärme und läßt aus dem Schmelzfluß langsam kristallisieren, wobei ebenfalls größere Kristalle erzielt werden.

Ausbeute: 125—140 g.

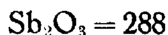
Eigenschaften: Weiße, hygroskopische Kristalle, die auf der Hand Brandblasen erzeugen. Sehr giftig.

Vorgang: $As_2O_3 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O = 2\,H_3AsO_4 + N_2O_3$

Literatur: E. I, 286; M. 248.

167. Stibium oxydatum

Antimonoxyd, Antimontrioxyd


$Sb_2O_3 = 288$

Ausgangsstoffe: 20 g Algarothpulver (Präp. 170),
200 ccm 5 %ige Sodalösung.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man erwärmt 20 g sehr gut ausgewaschenes Algarothpulver 1 Stunde lang mit 200 ccm 5 %iger Sodalösung auf dem Wasserbade, saugt ab und wäscht gut mit Wasser aus. Trocknen bei 100°.

Ausbeute: 15—17 g.

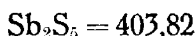
Eigenschaften: Weißes, kristallines Pulver, das beim Erhitzen gelb wird, leicht schmilzt und dann kristallin erstarrt. Unlöslich in Wasser.

Literatur: E. I, 292.

Anschlußpräparat: Kaliumpyroantimoniat 53.

168. Stibium sulfuratum aurantiacum

Antimonpentasulfid, Goldschwefel


$Sb_2S_5 = 403{,}82$

Ausgangsstoffe: 50 g Schlippesches Salz (Präp. 31),
20 g konz. Schwefelsäure.

Geräte: Filtrierstutzen 1000, Koliertuch, kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: 50 g Schlippesches Salz werden in 200 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert, nach dem Verdünnen mit 300 ccm Wasser unter starkem Umrühren kalt in ein Gemisch von 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser gegossen, wodurch das Pentasulfid ausfällt. Es muß darauf geachtet werden, daß die Mischung hinterher noch sauer ist, andernfalls muß noch Schwefelsäure zugegeben werden. Der ausgeschiedene Goldschwefel wird möglichst bald, um eine Abscheidung von Schwefel zu verhindern, von der überstehenden Flüssigkeit durch Dekantieren getrennt, auf einem Koliertuche mit Wasser bis zum Verschwinden der SO_4''-Reaktion gewaschen, abgesaugt, bei höchstens 30° im Dunkeln getrocknet und zu feinem Pulver zerrieben.

Ausbeute: Etwa 20 g.

Eigenschaften und Prüfung: DAB. 6, S. 665.
Vorgang: $2\,Na_3SbS_4 + 3\,H_2SO_4 = 3\,Na_2SO_4 + Sb_2S_5 + 3\,H_2S$
Literatur: H. II, 775; E. I, 295; B. II, 456.

169. Stibium trichloratum

Antimontrichlorid, Butyrum Antimonii, Antimonbutter

$SbCl_3 = 226{,}5$

Ausgangsstoffe: 100 g gepulverter Schwefelantimon,
4 g Kali chloricum ($KClO_3$) (Präp. 40),
500 g rohe konzentrierte Salzsäure.

Geräte: Rundkolben 1000, Retorte 500—600 oder Fraktionierkolben 500 mit tiefangesetztem Rohr, Kühlrohr, Baboblech, Saugflasche 250, kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Der Schwefelantimon wird in dem Rundkolben mit der Salzsäure unter einem gutziehenden Abzug unter allmählichem Zusatz von 4 g Kali chloricum auf dem Baboblech erhitzt. Ist das Erz gelöst, so filtriert man durch Glaswolle in die Retorte bzw. Fraktionierkolben und destilliert ohne Thermometer. Zuerst geht wäßrige Salzsäure, dann eine konzentrierte, häufig durch $FeCl_3$ gelb gefärbte Antimontrichloridlösung und endlich schön weißes, kristallinisch erstarrendes Trichlorid über. Jedesmal wird die Vorlage gewechselt. Das reine Trichlorid wird zweckmäßig direkt in einem Reagenzglase aufgefangen, das oben zugeschmolzen wird.

Ausbeute: 65—75 g.

Eigenschaften: Farblose, niedrig schmelzende Kristallmasse, $D^{26} = 3{,}064$; F: 73,2; Kp: 223°. Mit H_2O zersetzt es sich unter Bildung von Algarothpulver. In Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur unzersetzt löslich.

Vorgang: $Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S$
Literatur: E. I, 290.
Anschlußpräparat: Kaliumpyroantimoniat 53.

170. Algarothpulver

Ausgangsstoffe: Antimontrichlorid (Präp. 169).
Geräte: Mittlere Saugflasche, kleine Nutsche.
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man versetzt eine unter Zusatz von möglichst wenig Salzsäure hergestellte konz. wäßrige Lösung von Antimontrichlorid mit viel Wasser und wäscht das Algarothpulver zunächst

zweimal durch Dekantieren und dann auf der Nutsche mit Wasser aus, und streicht auf einen Tonteller. Je mehr Wasser zum Waschen benutzt wird, um so weniger Chlorid enthält das Präparat.

Ausbeute: Je mehr freie HCl vorhanden, desto geringer die Ausbeute. Aus 50 g $SbCl_3$: 36—42 g.

Eigenschaften: Weißes Pulver, das sich völlig in HCl löst.

Vorgang: $SbCl_3$ wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, wobei basische Antimonchloride mit wechselndem Gehalt an $SbCl_3$ und Sb_2O_3 entstehen.


Z. B.: $SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2\,HCl$

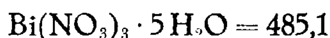

$2\,SbCl_3 + 6\,H_2O = 2\,Sb_2O_3 + 6\,HCl$

Literatur: E. I, 293.

Anschlußpräparat: Antimonoxyd 167.

171. Bismutum nitricum

Wismutnitrat


$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O = 485{,}1$

Darstellung: Siehe Vorschrift im DAB. 6, S. 96.

Anschlußpräparate: Wismutoxychlorid 172,
Wismutoxyjodid 173,
Wismutsubnitrat 175.

172. Bismutum oxychloratum

Wismutoxychlorid, Basisches Wismutchlorid


$BiOCl = 259{,}5$

Ausgangsstoffe: 30 g Wismutnitrat (Präp. 171),
100 g Salzsäure (25%ig).

Geräte: Filtrierstutzen 1000—1500, mittlere Saugflasche und kleine Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das Wismutnitrat wird in 100 ccm Wasser durch schwaches Erwärmen unter Zusatz der eben notwendigen Menge Salpetersäure gelöst und diese Lösung unter Umrühren in 1 l etwa 25%ige kalte Salzsäure eingeträufelt. Der Niederschlag wird abdekantiert, mit Wasser gewaschen, abgesaugt und bei mäßiger Temperatur unter Abschluß des Sonnenlichtes getrocknet. Das Filtrat prüft man durch weiteren Wasserzusatz auf vollständige Ausfällung des BiOCl.

Ausbeute: Etwa 15 g.

Eigenschaften: Feines weißes Pulver, unlöslich in H_2O, löslich in HCl oder in HNO_3. Enthält etwa 80% Bi.
Vorgang: $Bi(NO_3)_3 + HCl + H_2O = BiOCl + 3\,HNO_3$
Literatur: H. I, 676.

173. Bismutum oxyjodatum

Wismutoxyjodür

$BiOJ = 351$

Ausgangsstoffe: 15 g Jodkali (Präp. 47),
35 g Natriumazetat,
42,5 g neutrales Wismutnitrat (Präp. 171),
45 g Eisessig.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst in einem Becherglase in 250 ccm Wasser 35 g Natriumazetat sowie 15 g Jodkali, filtriert nötigenfalls und erwärmt diese Lösung auf dem Wasserbade auf etwa 80°. Dann fügt man unter Umrühren eine Lösung von 42,5 g neutralem Wismutnitrat in 45 g Eisessig und 30 ccm Wasser langsam zu, wobei sich das Oxyjodür als rotbrauner Niederschlag ausscheidet. Durch Dekantieren mit Wasser wird gewaschen, abgesaugt, nochmals mit Wasser gewaschen und bei 40° auf Ton getrocknet. Kann am besten in nutschenfeuchtem Zustande auf Bismut. oxyjodogallic. (s. Band II organ. Teil) weiterverarbeitet werden.

Ausbeute: 28—29 g.

Eigenschaften: Schweres, lebhaft ziegelrotes Pulver, Geruch nach Jod. Unlöslich in H_2O und Alkohol. Enthält etwa 60% Bi und 36% Jod.

Vorgang:

I. $Bi(NO_3)_3 + KJ + H_2O = BiOJ + KNO_3 + 2\,HNO_3$

II. Die freiwerdende HNO_3 wird durch Natriumazetat unschädlich gemacht: $HNO_3 + CH_3COONa = NaNO_3 + CH_3COOH$

Literatur: Ph. Zentralhalle. 1927, **68**, 517.

Anschlußpräparat: Bismutum oxyjodogallicum (organ. Teil).

174. Bismutum subcarbonicum

Basisches Wismutkarbonat

(Bi-Gehalt 80,7—82,5%)

Ausgangsstoffe:
40 g Wismut,
140—150 g konz. Salpetersäure etwa 47,5%ig, D = 1,30,
120 g Ammoniumkarbonat.

Geräte: Filtrierstutzen 1000, Koliertuch oder Spitzbeutel, Saugflasche 500—1000, große Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

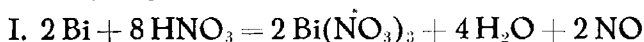
Ausführung: Man löst 40 g zerstoßenes reines Wismutmetall in einer Porzellanschale in 140—150 g konz. HNO_3 (D = 1,3), die man, falls die Reaktion zu stürmisch werden sollte mit etwas Wasser verdünnt, zunächst kalt, dann zum Schlusse durch Erwärmen auf etwa 90°, erhitzt schließlich 1/2 Stunde auf dem Wasserbade, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, verdünnt die Lösung mit Wasser bis zur eben auftretenden Trübung, nimmt diese durch Zusatz von wenig Salpetersäure wieder fort und gießt die nötigenfalls filtrierte klare Lösung in kleinen Mengen unter Umrühren in eine kalte klare Lösung von 120 g Ammoniumkarbonat in 800 ccm dest. Wasser. Man prüft, ob die Lösung auch noch stark alkalisch reagiert, andernfalls wäre noch Ammoniumkarbonat zuzufügen, dekantiert mehrmals mit Wasser, koliert durch ein Leinentuch oder einen Spitzbeutel und wäscht so lange mit Wasser aus, bis das Waschwasser geschmacklos abläuft. Alsdann bringt man das Subkarbonat auf eine Porzellannutsche, wäscht nochmals mit Wasser aus und trocknet auf einem Tonteller bei einer 30—40° nicht übersteigenden Temperatur. Nach dem Zerreiben wird durch ein Haarsieb getrieben.

Ausbeute: 45—48 g.

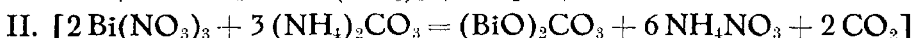
Eigenschaften: Weißes oder gelblichweißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in H_2O und Weingeist unlöslich ist und beim Glühen einen graugelben Rückstand hinterläßt.

Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 100.

Vorgang:



I. $2\,Bi + 8\,HNO_3 = 2\,Bi(NO_3)_3 + 4\,H_2O + 2\,NO$



II. $[2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,(NH_4)_2CO_3 = (BiO)_2CO_3 + 6\,NH_4NO_3 + 2\,CO_2]$

Zusammensetzung des Subkarbonats wechselt!

Bemerkungen: Die Mutterlauge der Karbonatfällung kann nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure durch Eindampfen auf Ammonium nitricum (Präp. 148) verarbeitet werden.

Literatur: B. I, 461.

175. Bismutum subnitricum

Basisches Wismutnitrat

Gehalt: 70,9—73,6% Bi.

Darstellung des offizinellen Präparates siehe DAB. 6, S. 105.

VI. Gruppe: Sauerstoff, Schwefel

176. Oxygenium

Sauerstoff



$O_2 = 32$

I. Methode:

Ausgangsstoffe:

125 g Kaliumchlorat (Kali chloricum) (Präp. 40),
15 g Braunsteinpulver.

Geräte: Retorte 250, oder Kjedahlkolben 250, oder Eisenrohr 30 bis 50 cm lang, etwa 3 cm weit mit Verschlußklappe.

Dauer: ½ Tag.

Ausführung: Im Kleinen erhält man Sauerstoff leicht durch Erhitzen eines Gemisches von Kaliumchlorat mit dem zehnten Teil gepulvertem Braunstein. Dieser muß vorher sorgfältig auf oxydierende Verunreinigungen, besonders Schwefelantimon, geprüft werden, weil diese beim Erhitzen mit Kaliumchlorat Explosion geben. Man erhitzt auch eine kleine Probe des Gemisches in einem Tiegel, wobei sie ohne jede Verpuffung eine lebhafte Gasentwicklung geben muß.

Man bringt das Gemisch in die Retorte oder den Kjedahlkolben und erhitzt anfangs gelinde, später stärker. Der Sauerstoff wird am besten zur späteren Verwendung in einem Gasometer aufgefangen.

Hat man des öfteren Sauerstoff herzustellen, so ist folgende Vorrichtung sehr zweckmäßig:

Man läßt vom Schlosser ein 30—50 cm langes 1 zölliges Gasrohr an der einen Seite fest mit einer Verschlußklappe und an der anderen Seite mit einer leichter wieder abschraubbaren Reduziermuffe (1 Zoll auf $^3/_8$ oder $^1/_4$ Zoll) versehen. In den engen Ansatz der Reduziermuffe kommt ein 10 cm langes Stück Gasrohr, an das man mittels Korkstopfens oder Asbestpfropfen und Wasserglas ein Glasrohr und den Ableitungsschlauch anschließt.

Das Eisenrohr wird sehr lose mit der Chlorat-MnO_2-Mischung gefüllt, der Länge nach auf den Tisch geklopft, um oben eine Luftrinne über der Substanz zu bilden, und dann am geschlossenen Ende anfangend mit einem starken Brenner erhitzt. Allmählich schreitet man mit dem Erhitzen in der Richtung des Ansatzrohres fort. Man kann die O_2-Entwicklung jederzeit unterbrechen und bei Gelegenheit wieder weiterführen.

Ausbeute: Aus 122,5 g $KClO_3$ theoret. 33,6 l, praktisch etwa 30 l O_2 (von gewöhnlicher Temperatur).

Vorgang: I. $2\,KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$
II. $KClO_4 = KCl + 2\,O_2$

II. Methode

Ausgangsstoffe: 250 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (3%ig),
15 g Kaliumpermanganat,
100 ccm verd. Schwefelsäure (DAB. 6).

Geräte: Stehkolben 500, Tropftrichter 100—250.

Dauer: ½ Tag.

Ausführung: Benötigt man nur kleinere Mengen Sauerstoff, so eignet sich folgendes Verfahren, das einen gleichmäßigen Gasstrom liefert.

Ein Kolben (500) wird mit doppelt durchbohrtem Korken versehen. Durch diese Bohrungen führt ein Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr. In den Kolben bringt man 15 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat sowie 100 ccm verd. Schwefelsäure und läßt durch den Tropftrichter langsam die H_2O_2-Lösung zufließen. Der Sauerstoff wird über Wasser aufgefangen.

Ausbeute: Aus 250 ccm H_2O_2-Lösung (3%ig) etwa 5 l O_2.

Vorgang:

$$5\,H_2O_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2$$

Literatur: E. I, 130; H. II, 377.

177. Sulfur crystallisatum

Kristallisierter, aschefreier Schwefel

$S = 32$

Ausgangsstoffe: 50 g gereinigter Schwefel,
50—75 g Schwefelkohlenstoff.

Geräte: Kölbchen 150—200 mit aufgeschliffenem Rückflußkühler, Glasschale.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Man löst durch Erwärmen auf einem elektrisch geheizten Wasserbade den Schwefel (Sulfur depurat.) in Schwefelkohlenstoff, filtriert schnell durch ein Faltenfilter in eine Glasschale und läßt unter Bedeckung der Schale möglichst langsam verdunsten.

Wegen der großen Feuergefährlichkeit des Schwefelkohlenstoffes ist größte Vorsicht notwendig. Steht kein elektrischer Kocher zur Verfügung, so taucht man den Kolben in das heiße Wasser eines Wasserbades, dessen Brenner man vorher gelöscht hat.

Ausbeute: 45—48 g.

178. Sulfur depuratum

Gereinigter Schwefel

S = 32,07

Siehe Vorschrift im DAB. 6, S. 672.

179. Sulfur praecipitatum

Gefällter Schwefel, Schwefelmilch

S = 32,07

Ausgangsstoffe:

50 g Ätzkalk,
100 g gereinigter Schwefel (Sulfur depur., DAB. 6) (Präp. 178),
etwa 80 g Salzsäure (25%ig).

Geräte: Porzellanschale 1500—2000, Rollflasche etwa 2000, Filtrierstutzen 3000, Spitzbeutel, Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

Dauer: Einige Tage (1/2).

Ausführung: 50 g frischgebrannter, möglichst reiner Ätzkalk werden in der Porzellanschale mit 300 ccm Wasser übergossen, so daß er zu einem dünnen Brei zerfällt, und in diesen 100 g getrocknete und gesiebte Schwefelblume gleichmäßig eingerührt. Dann fügt man noch 1000 ccm Wasser hinzu und kocht auf dem Drahtnetz unter fortwährendem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde oder so lange, bis aller Schwefel gelöst ist. Dann entfernt man die Flamme und läßt kurze Zeit absetzen, trennt die Flüssigkeit mittels Hebers oder eines Spitzbeutels vom Bodensatz, den man nochmals 1/4—1/2 Stunde mit 750 ccm Wasser auskocht und wäscht schließlich das Ungelöste mehrmals mit Wasser nach. Die vereinigten Flüssigkeiten läßt man in vollgefüllter, zunächst lose, dann nach dem Erkalten luftdicht verschlossener Flasche einige Tage ruhig stehen, bis sie sich vollständig durch Absetzen geklärt haben, hebt die klare Flüssigkeit mittels Hebers ab, filtriert den Rest und verdünnt mit so viel dest. Wasser, daß das Volumen der gesamten klaren Flüssigkeit 2000—2500 ccm beträgt. In diese trägt man unter beständigem Rühren eine verd. Salzsäure (80 g 25%ige Säure und 240 ccm Wasser) ein, wobei die Flüssigkeit nicht sauer werden darf, sondern schwach alkalisch bleiben muß, läßt kurze Zeit absetzen (bei langem Stehen fällt der Schwefel zu kompakt!), trennt dann die nur noch schwach gelbliche Flüssigkeit möglichst rasch mittels Hebers oder Spitzbeutel von dem gelben Niederschlag und wäscht letzteren mit Wasser aus, bis das Filtrat keine Cl'-Reaktion mehr gibt, preßt oder saugt dann den Schwefel ab und trocknet ihn rasch bei 25—30°. Höhere Temperatur bedingt teilweise

Oxydation des Schwefels zu schwefliger- bzw. Schwefelsäure, wodurch das Präparat sauer wird.

Ausbeute: 55—60 g.

Eigenschaften: Feines, gelblichweißes, weiches, in Schwefelkohlenstoff leicht lösliches, nicht kristallinisches Pulver.

Prüfung: DAB. 6, S. 673.

Vorgang: I. $3\,CaO + 12\,S = CaS_2O_3 + 2\,CaS_5$

II. $2\,CaS_5 + 2\,HCl = CaCl_2 + Ca(SH)_2 + 8\,S$

bzw. $2\,CaS_5 + 4\,HCl = 2\,CaCl_2 + 8\,S + 2\,H_2S$

Literatur: B. II, 469.

180. Sulfur jodatum

Jodschwefel

$SJ = 159$

Ausgangsstoffe:

10 g gereinigter Schwefel (Sulfur depur. des DAB.) (Präp. 178),
40 g Jod.

Geräte: Größere Reibschale, weites Jenaer Reagenzglas.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man verreibt sehr sorgfältig den Schwefel mit dem Jod in einer größeren Reibschale und bringt das Gemisch in ein größeres Jenaer Reagenzglas. Alsdann erhitzt man, bis die Masse gleichmäßig geschmolzen ist und läßt erkalten. Das Reagenzglas wird dann zerschlagen und der Jodschwefel grob zerkleinert. Er muß in einem gutschließenden Gefäß aufgehoben werden.

Ausbeute: 50 g.

Eigenschaften: Schwarzgraue, glänzend blättrige, kristalline, dem Schwefelantimon ähnliche Masse. Beim Erhitzen muß Jodschwefel vollständig flüchtig sein.

Vorgang: $J + S = JS$

Literatur: B. II, 469.

181. Acidum sulfurosum

Schweflige Säure, Schwefeldioxyd

$SO_2 = 64,06$

$H_2SO_3 = 82,08$

Ausgangsstoffe:

104 g Natriumbisulfit (Präp. 13) ($NaHSO_3$),
100—150 g konz. Schwefelsäure.

Geräte: Stehkolben 1000, Tropftrichter, Waschflasche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Entsprechend der Darstellung von Salzsäuregas (Präp. 189) bringt man in den Kolben eine gesättigte Lösung von Natriumbisulfit (oder käufl. Sulfitlauge, 40%ig) und läßt durch den Tropftrichter langsam konz. Schwefelsäure zufließen. Das Schwefeldioxyd wird durch eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche geleitet. Soll eine wäßrige Lösung von schwefliger Säure hergestellt werden, dann leitet man dieses SO_2 mit Hilfe eines umgekehrten Trichters oder einer alten 100-ccm-Pipette in kaltes Wasser. Der Trichter oder die Pipette dürfen nur wenig eintauchen, um beim etwaigen Nachlasssen des Druckes in der Entwicklungsapparatur ein Zurücksteigen zu verhindern.

Ausbeute: Aus 1 Mol. = 104 g $NaHSO_4$, 64 g = 22,4 l SO_2

Eigenschaften: SO_2: farbloses stechendes Gas; H_2SO_3: nur wenig beständig, wäßrige Lösung riecht stark nach SO_2.

Vorgang: $2\,NaHSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,H_2O + 2\,SO_2$

Literatur: Schm. I, 205.

182. Thionylchlorid

Schwefligsäurechlorid

$SOCl_2 = 119$

(und Phosphoroxychlorid $POCl_3 = 153{,}39$)

Ausgangsstoffe: 500 g Phosphorpentachlorid (Präp. 158),
Schwefeldioxyd (Präp. 181).

Geräte: Rundkolben 1000 und 250, Fraktionieraufsatz 40 cm, Gaswaschflasche, langes Chlorkalziumrohr.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: In den Rundkolben, dessen Stopfen mit Rückflußkühler und einem bis auf den Boden reichenden Gaseinleitungsrohre versehen ist, füllt man 500 g Phosphorpentachlorid — nicht weniger — und leitet unter dem Abzuge Schwefeldioxyd, hergestellt aus etwa 350—400 g Natriumbisulfit (Präp. 181), ein, das vorher durch Schwefelsäure und durch Passieren eines mit Kaliumsulfatkristallen gefüllten längeren Chlorkalziumrohrs gereinigt ist. Wenn eben alles PCl_5 gelöst ist, unterbricht man und trennt das Gemenge von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid durch sorgfältige fraktionierte Destillation.

Man benutzt dazu einen Rundkolben, dessen Kork einen 40 cm hohen Fraktionieraufsatz trägt, der eine 30 cm hohe Schicht von groben Glasperlen oder Glasscherben enthält, oder irgendeinen

anderen gleichwertigen langen Aufsatz und destilliert sorgfältig mit Thermometer. Bei der ersten Destillation sammelt man 4 Anteile:

1. bis 82°; 2. 82—92°; 3. 92—105° und 4. 105—115°.

Man erhält steigende Mengen von je etwa 110—180 g. Diese werden — jede für sich — aus demselben Apparat, nur unter Verwendung eines entsprechend kleineren Kolbens, nacheinander wieder fraktioniert, wobei je die gleichsiedenden Anteile in einem und demselben Kölbchen aufgefangen werden. Man sammelt die Fraktionen in denselben Temperaturintervallen und fraktioniert sie nochmals in gleicher Weise, wobei die Mittelfraktionen immer kleiner werden. Schließlich destilliert man die erste und die letzte Fraktion, jede natürlich für sich, noch einmal mit dem Fraktionieraufsatz aus dem gesäuberten Apparat, wobei man den geringen Vor- und Nachlauf verwirft. Das Präparat ist nicht ganz frei von P-Verbindungen, für organisch-präparative Zwecke ist es aber sehr gut brauchbar.

Ausbeute: Etwa 165 g Thionylchlorid vom Kp. 77—80° und etwa 180 g Phosphoroxychlorid vom Kp. 109—111°.

Die Ausbeute an Thionylchlorid beträgt etwa 55—60% der berechneten; sie sinkt erheblich, wenn geringere Mengen als 500 g PCl_5 verarbeitet werden, da die Trennung des Gemisches verlustreich ist, sie wird besser, wenn etwa 1 kg zur Verwendung kommt.

Eigenschaften: Farblose oder schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit von erstickendem, angreifendem Geruch. Kp. 77—79°.

Vorgang: $PCl_5 + SO_2 = SOCl_2 + POCl_3$

Literatur: Bi. 195.

183. Sulfurylchlorid

Schwefelsäuredichlorid

$SO_2Cl_2 = 134,97$

Ausgangsstoffe: 5 g Kampfer,
(eventuell 20 g Sulfurychlorid),
Schwefeldioxyd (Präp. 181),
Chlorgas (Präp. 187).

Geräte: Fraktionierkolben 300—500, Kühler 40—50 cm Kühlerlänge, Saugflasche 250, 2 Gaswaschflaschen, Chlorapparat.

Dauer: 1—2 Tage (1/2).

Ausführung: Der Fraktionierkolben wird mit dem Kühler verbunden, an dem unten eine Saugflasche (250) angeschlossen ist. Von dem Saugansatz führt ein Schlauch in den Abzug oder ins Freie. In den Hals des Kolbens führen durch einen Kork zwei Einleitungs-

röhren bis zum Boden des Kolbens, zum Einleiten von SO_2 und Cl. Beide Gase werden durch Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet. In den Kolben gibt man 5 g grob zerkleinerten Kampfer, stellt ihn in Eiswasser und leitet zunächst SO_2 ein, das vom Kampfer unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit aufgenommen wird. Dann beginnt man mit der Chlorentwicklung und regelt beide Gasströme so, daß etwa gleiche Gasmengen die Waschflaschen passieren. Ein Überschuß von Cl färbt den Inhalt des Kolbens gelblich. Man leitet so lange ein, bis der Kolben gut zur Hälfte gefüllt ist. Gegen Schluß läßt man zunächst sich einen Chlorüberschuß im Kolben ansammeln, entfernt diesen eben durch Verstärkung der SO_2-Zufuhr und stellt die Gase ab. Nach einigen Stunden oder am nächsten Tage destilliert man auf dem Wasserbade ab, so lange noch etwas übergeht und fraktioniert das Destillat nochmals. Das Sulfurylchlorid geht dann zwischen 67—72° über.

Sehr erleichtert wird die Darstellung, wenn man zu Beginn etwa 20 g Sulfurylchlorid in den Kolben zum Kampfer bringt.

Ausbeute: 200—250 g.

Eigenschaften: Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, Kp. 69,5°, D = 1,659. Mit Wasser zersetzt es sich:



$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl$$

Vorgang: $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$. Der Kampfer katalysiert die Reaktion, ohne sich selbst zu verändern.

Literatur: Bi. 192; R. 46.

184. Acidum chlorsulfonicum

Chlorsulfonsäure



$$SO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown Cl\end{matrix} = 116{,}54$$

Ausgangsstoffe: 130 g konz. Schwefelsäure (98—100%ig),
50 g Phosphortrichlorid (Präp. 159),
Chlorgas.

Geräte: Fraktionierkolben 250, Waschflasche, Chlorbombe oder Chlorentwicklungsapparat, Ölbad, Tropftrichter 50, Scheidetrichter 250.

Dauer: 1 Tag.

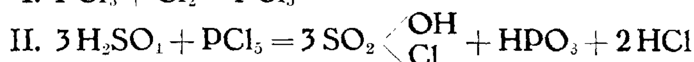
Ausführung: Der Fraktionierkolben trägt einen doppelt durchbohrten Korken. Durch die eine Bohrung geht ein etwas ausgezogenes Gaseinleitungsrohr bis beinahe auf den Boden, durch die andere Bohrung führt der Tropftrichter. Das Ableitungsrohr wird mit einem Kühler verbunden, an dem unten mittels Vorstoß und Stopfen eine Saugflasche dicht angeschlossen ist. Den Saugansatz

verbindet man mit einem Schlauch und führt diesen direkt in den Abzugskanal. Durch das Einleitungsrohr leitet man nach Passieren einer mit Schwefelsäure beschickten Waschflasche einen ziemlich lebhaften Strom Chlor in den Kolben. Währenddessen läßt man aus dem Tropftrichter das Phosphortrichlorid eintropfen. Nach beendeter Reaktion leitet man noch etwa 1/4 Stunde Chlor hindurch, wodurch sich das Gemisch in zwei Schichten trennt. Man trennt im Scheidetrichter und destilliert die obere Schicht, die die Chlorsulfonsäure enthält, aus dem Ölbade, wobei man die zwischen 145 bis 160° übergehende Fraktion auffängt und in einer Glasstöpselflasche aufhebt.

Ausbeute: Bis 100 g.

Eigenschaften: Farblose, unangenehm riechende, ölige Flüssigkeit. Kp. 150—156°.

Vorgang: I. $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$



II. $3\,H_2SO_4 + PCl_5 = 3\,SO_2\!\left\langle{OH \atop Cl}\right. + HPO_3 + 2\,HCl$

Literatur: Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 6, 997; Annalen der Chemie 1866, 140, 75.

VI. Nebengruppe: Chrom

185. Chromium oxydatum

Chromoxyd

$Cr_2O_3 = 152{,}02$

Ausgangsstoffe: 40 g Kaliumchromat (Präp. 41),
22 g Ammoniumchlorid.

Geräte: Mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man verreibt 40 g Kaliumchromat mit 22 g Ammoniumchlorid und erhitzt diese Mischung in einer flachen Porzellanschale über freier Flamme. Die Mischung bläht sich zunächst unter lebhafter, gefahrloser Feuererscheinung auf und Chromoxyd quillt blattartig in grünen, voluminösen Massen aus ihr hervor. Wenn man bei Beginn der Reaktion die Schale auf einen größeren Teller setzt und durch Überhalten einer Schale oder dergleichen das Verstäuben des Cr_2O_3 verhindert, läßt sich das Oxyd ohne Verlust sammeln. Nach beendeter Reaktion rührt man mit Wasser an, saugt ab und wäscht das Chromoxyd mit reichlich Wasser aus. Das Oxyd wird schließlich durch Erhitzen in einer Schale auf dem Drahtnetz getrocknet.

Ausbeute: Etwa 13—15 g.

Eigenschaften: Grünes Pulver, dessen Farbton je nach Darstellungsweise und Glühtemperatur stark wechselt, unlöslich in H_2O.

Vorgang: I. $K_2CrO_4 + 2\,NH_4Cl = (NH_4)_2CrO_4 + 2\,KCl$

II. $2\,(NH_4)_2CrO_4 = Cr_2O_3 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O + 3\,O$

Literatur: E. I, 451.

186. Acidum chromicum

Chromsäureanhydrid, Chromtrioxyd

$CrO_3 = 100{,}5$

Ausgangsstoffe: 60 g Kaliumdichromat,
255 g konz. Schwefelsäure (D = 1,834).

Geräte: —.

Dauer: 2 Tage (1/4).

Ausführung: Das Kaliumdichromat wird in 200 g Schwefelsäure unter Zusatz von 100 ccm Wasser (Vorsicht!) gelöst. Nach 12 Stunden wird die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Kaliumbisulfat abgegossen, diese auf 85° erwärmt, mit 55 g obiger Schwefelsäure versetzt und nur so viel Wasser zugefügt, wie gerade zur Wiederauflösung der ausgeschiedenen Chromsäure erforderlich ist. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle läßt man kurze Zeit auf einem mit einem Bausch Glaswolle verstopften Trichter abtropfen, streicht schnell auf Ton und trocknet im Vakuumexsikkator über Kali. Durch Eindampfen der Mutterlauge läßt sich noch weiteres CrO_3 gewinnen. Zur besseren Reinigung kann man die Kristalle alsdann in einer Porzellanschale mit 10 ccm reiner konzentrierter HNO_3 (D = 1,46) übergießen, wie angegeben abtropfen lassen und trocknen. Zur vollständigen Entfernung der HNO_3 erhitzt man dann noch vorsichtig unter Rühren im Sandbade, bis der Geruch nach HNO_3 vollständig verschwunden ist.

Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Scharlachrote, glänzende, an der Luft leicht zerfließende prismatische Kristalle, die bei 192—193° zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen, um beim Erkalten zu einer harten, kristallinen Masse zu erstarren.

Vorgang: $K_2Cr_2O_7 + 2\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + 2\,CrO_3 + H_2O$. Durch weiteren Zusatz von H_2SO_4 wird die Löslichkeit des CrO_3 in H_2O vermindert und damit dieses ausgeschieden.

Prüfung: DAB. 6, S. 15.

Literatur: B. I, 252; E. I, 453.

VII. Gruppe: Chlor, Brom, Jod

187. Chlor

Chlorgas .

$Cl = 35{,}46$

Ausgangsstoffe: Braunstein in haselnußgroßen Stücken, rohe konzentrierte Salzsäure.

Geräte: Fraktionierkolben 500, dreifach tubulierte Wulffsche Flasche, Trichterrohr.

Dauer: 1 Tag ($^{1}/_{4}$).

Ausführung: Der Fraktionierkolben wird fast ganz mit dem groben Braunstein gefüllt, von oben das Trichterrohr bis fast auf den Boden eingeführt und das Ableitungsrohr mittels eines gebogenen Glasrohres mit einer dreifach tubulierten Wulffschen Flasche, die als Waschflasche dient, verbunden. In die mittlere Öffnung der Flasche kommt zum Druckausgleich ein $^{1}/_{2}$ m langes Steigrohr bis auf den Boden und in die dritte das Gasableitungsrohr, das unter dem Stopfen endet. Der Rundkolben wird auf dem Wasserbade nach Zusatz der Salzsäure erhitzt, wobei die Chlorentwicklung in gleichmäßigem Strome stattfindet. Die gebildete Manganchlorürlösung wird hin und wieder abgeschüttet und auf $MnCl_2$ verarbeitet (Präp. 199).

Ausbeute: Zur Zersetzung von 500 g Braunstein sind etwa 2 l Salzsäure erforderlich, die 250—280 g bzw. etwa 80—90 l Chlorgas liefern.

Vorgang: I. $MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_4 + 2\,H_2O$
II. $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$

Literatur: H. I, 1000; E. I, 96.

188. Aqua chlorata

Chlorwasser

Ausgangsstoff: Chlorgas (Präp. 187).

Geräte: Chlorentwicklungsapparat siehe Präp. 187, Waschflasche 250, Chlorkalziumrohr.

Dauer: 1 Tag ($^{1}/_{2}$).

Ausführung: Das nach der beim Chlor angegebenen Vorschrift erhaltene Chlorgas wird nochmals durch eine mit wenig Wasser beschickte Waschflasche geleitet. Um das Chlor ganz sicher von mitgerissenem Chlorwasserstoff zu befreien, schaltet man hinter die Waschflasche ein Glasrohr (Chlorkalziumrohr) in die Rohrleitung

ein, das mit feuchter Glaswolle gefüllt ist und leitet dann das Chlor in destilliertes Wasser ein. Dieses befindet sich in einer zu zwei Drittel gefüllten starkwandigen Flasche und wird auf etwa 10° abgekühlt. Das Einleitungsrohr geht bis auf den Boden der Flasche. Alle Viertelstunden schüttelt man die Vorlage kräftig durch, wobei man sie mit der Hand und einem untergelegten feuchten Stück Pergamentpapier verschließt. Wird die Hand nach dem Umschütteln nicht mehr angesogen, so ist die Sättigung erreicht. Die Darstellung von 1 l Chlorwasser dauert etwa 1 Stunde.

Eigenschaften: Klare, blaßgrünlichgelbe Flüssigkeit, die stark nach Chlor riecht. Blaues Lackmuspapier wird gebleicht, ohne vorher gerötet zu werden. Enthält 0,7—0,8% Chlor.

Gehaltsbestimmung: Jodometrisch siehe DAB. 5. 1 ccm n/10 Natriumthiosulfat = 3,546 mg Chlor.

Literatur: H. I, 1001.

189. Acidum hydrochloricum

Salzsäuregas

$HCl = 35{,}46$

Ausgangsstoffe: 500 ccm rauchende Salzsäure (382),
400 ccm konz. Schwefelsäure.

Geräte: Stehkolben 1000, Tropftrichter 250, Gaswaschflasche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Um für präparative Zwecke einen längere Zeit konstanten HCl-Strom zu bekommen, gibt man in einem Stehkolben (1000) 500 ccm rauchende Salzsäure. Dann bringt man in den Kolben mit der Öffnung nach oben ein bis zur Mitte des Halses hinaufreichendes Reagenzglas (150—160 mm lang) und verschließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Öffnung geht das Gasableitungsrohr, durch die andere ein Tropftrichter (250), dessen Rohr in das Reagenzglas eintaucht. Läßt man jetzt durch den Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure zufließen, so füllt diese Säure zunächst das Reagenzglas und läuft dann an dessen Außenseite entlang in die konzentrierte Salzsäure. Hierdurch tritt eine allmähliche Vermischung und eine stoßfreie HCl-Gasentwicklung ein. Zum Schluß wird erhitzt. Das Gas wird zur Entwässerung noch durch eine Gaswaschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet.

Ausbeute: Etwa 100 l HCl-Gas.

Eigenschaften: Farbloses, stechend riechendes, sich begierig in H_2O lösendes Gas.

Vorgang: Die konzentrierte H_2SO_4 verdrängt die HCl aus ihrer wäßrigen Lösung, indem sie ihr das Lösungswasser entzieht.

Literatur: Schm. I, 261.

190. Acidum hydrochloricum purissimum

Reine arsenfreie Salzsäure für toxikologische Zwecke

HCl = 36,46

Ausgangsstoffe: 500 ccm rauchende Salzsäure,
15 g Eisenchlorür (Präp. 203).

Geräte: Fraktionierkolben 750.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man destilliert die Salzsäure unter Zusatz des trocknen Eisenchlorürs, wobei man die zuerst übergehenden HCl-Dämpfe in eiskaltem Wasser auffängt und mit den dann überdestillierenden ersten 50 ccm des Destillates als arsenhaltig verwirft bzw. als rohe Salzsäure verwendet. Die nächsten 300 ccm sind arsenfrei, wenn auch etwas eisenchloridhaltig, was aber zum Arsennachweis nicht stört. Den Rest von etwa 50 ccm verwirft man ebenfalls.

Ausbeute: Etwa 300 ccm etwa 20%ige reinste Säure.

Vorgang: Arsen destilliert quantitativ mit HCl bei Gegenwart von Eisenchlorür als $AsCl_3$ und kann dadurch in den ersten Anteilen des Destillates abgetrennt werden.

Literatur: H. I, 159.

191. Acidum hydrobromicum

Bromwasserstoffsäure

HBr = 80,8

Ausgangsstoffe: 20 g roter Phosphor,
120 g Brom.

Geräte: Tropftrichter 50, Kugelrohr oder Pipette 50—100, Fraktionierkolben 150—200, U-Rohr.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: 17 g roten Phosphor bringt man in einen Stehkolben (250), fügt 100 ccm Wasser zu und läßt durch einen Tropftrichter langsam 120 g Brom zufließen. Das sich unter Zischen entwickelnde HBr-Gas wird durch ein U-Rohr geleitet, das mit Bimssteinstücken gefüllt ist, die vorher durch einen dicken Brei von 3 g rotem Phosphor und Wasser gewälzt wurden. Das U-Rohr wird mit einem senkrecht stehenden Mehrkugelrohr oder einer unbrauchbaren 50- oder 100-ccm-Pipette, deren Spitze abgesprengt worden

ist, verbunden. Die Pipette endet in einem Erlenmeyerkolben (200) dicht über der Oberfläche von 25 ccm Wasser. Die Vorlage wird gut mit Eis gekühlt. Auf diese Weise erhält man eine 60—80%ige Säure. Hört die HBr-Entwicklung nach dem vollständigen Zutropfen von Br auf, so erwärmt man den Kolben. Will man eine konstant siedende etwa 47%ige Säure haben, so legt man 75 ccm Wasser vor und destilliert hinterher aus einem Fraktionierkolben unter Zugabe von wenig rotem Phosphor, wobei bei 125—126° eine 46,83%ige HBr übergeht.

Ausbeute: Etwa 100 g 70—80%ige bzw. 150—175 g 47%ige Säure.

Eigenschaften: Die gesättigte 82%ige Säure hat die $D^{20°} = 1{,}78$, 46,83%ige Säure die $D^{20°} = 1{,}486$. Die Säuren sind farblos, erstere raucht an der Luft. Sie sind vor Licht geschützt aufzubewahren, da sie sich andernfalls unter Gelbfärbung zersetzen.

Vorgang: I. $P + 3\,Br = PBr_3$

II. $PBr_3 + 3\,H_2O = 3\,HBr + H_3PO_3$

Literatur: B. I, 257.

Anschlußpräparate: Magnesiumbromid 68,
Kalziumbromid 71,
Strontiumbromid 82,
Eisenbromid 202.

192. Jodum

Jod

Rückgewinnung aus Jodresten

Ausgangsstoffe: Im Laboratorium angesammelte, meist von jodometrischen Bestimmungen herrührende Jodlösungen.

Geräte: Glasflasche 2000—3000, Gaswaschflasche 250, Sauerstoffgasometer, Rundkolben 1000, Erlenmeyer 1000, Steigrohr 50 cm, große Saugflasche und mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Die Lösung wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, auf ein mäßiges Volumen eingedampft und nach starkem Ansäuern mit roher Schwefelsäure filtriert. Die abfiltrierten, mit H_2O gewaschenen, meist organischen Ausscheidungen (Jodstärke usw.) werden zur Gewinnung des darin noch enthaltenen Jods mit Sodalösung durchfeuchtet, getrocknet und schwach verkohlt. Der wäßrige Auszug der Kohle wird mit dem Filtrat, das die Hauptmenge des Jods enthält, vereinigt.

Die sauer reagierende Flüssigkeit bringt man in eine starkwandige 2-Literflasche, die sie nicht mehr als bis zur Hälfte füllen soll. Durch einen durchbohrten Gummistopfen führt man bis fast auf den Boden

ein Glasrohr, das mit dem Einleitungsrohr, also mit dem bis zum Boden gehenden Rohre einer leeren Gaswaschflasche durch einen nicht zu kurzen Schlauch verbunden ist. Das andere Rohr der Waschflasche wird an einen gefüllten Sauerstoffgasometer angeschlossen. Nun wird nach dem Lockern des Stopfens die über der Flüssigkeit in der 2-Literflasche stehende Luft durch Sauerstoff verdrängt, dann der Gasometer verschlossen und ein wenig Natriumnitritlösung in die Flasche gegossen, bis der Gasraum intensiv rotbraun gefärbt ist. Dann drückt man den Stopfen fest ein und öffnet den Gasometerhahn. Sofort oder nach leichtem Umschwenken tritt der Sauerstoff lebhaft in die geschlossene Flasche ein. Dabei fühlt man, wie der Sauerstoff weiterhin stürmisch eingesaugt wird. Von Zeit zu Zeit unterbricht man das Schütteln und überzeugt sich, ob noch Sauerstoff lebhaft eintritt und der Gasraum noch rot gefärbt ist. Ist das nicht der Fall, so lüftet man den Stopfen einen Augenblick: wird hierdurch die NO_2-Bildung und Sauerstoffaufnahme nicht wiederhergestellt, so fügt man nach Schließung des Hahnes noch ein wenig Nitritlösung hinzu und verfährt wie vorher. Bei plötzlichem Beginnen oder Aufhören des Schüttelns kann infolge vorübergehender Drucksteigerung etwas Flüssigkeit in die Waschflasche zurücksteigen; der gleich wieder einsetzende Sauerstoffstrom treibt sie dann wieder zurück. Die Beendigung der Oxydation erkennt man daran, daß die Flüssigkeit die Wände der Flasche nicht mehr gelb färbt, sowie am Aufhören der Sauerstoffaufnahme. Nach Absetzen des kristallinen Jodniederschlages überzeugt man sich durch Zusatz einiger Tropfen Nitritlösung von der Vollständigkeit der Jodausscheidung. Dann dekantiert man die Flüssigkeit (die pro Liter nur 1/2 g Jod enthält) ab und bringt den schweren Jodniederschlag in einen Rundkolben.

Aus dem Rundkolben wird das Jod mit Wasserdampf übergetrieben. Man verwendet keinen Kühler, sondern leitet das Wasserdampf-Joddampfgemisch direkt in die Mitte eines mit einem doppelt durchbohrten Korken versehenen 1-Liter-Erlenmeyerkolben, der in einem wasserdurchströmten Henkeltopf steht. Durch die zweite Bohrung führt ein 1/2 m langes und 1 cm weites Steigrohr. Man erhält so das übergegangene Jod als kompakte Masse an den Wänden, von denen es sich beim Schütteln und Kühlen leicht ablöst. Es wird mit einem Glasstab zerbrochen und unter Abpressen abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Das so erhaltene Jod hält sehr zähe H_2O fest und enthält oft noch Chlorjod. Um es hiervon zu befreien, übergießt man es in einem Becherglase mit einer konz. Jodkalilösung (25%ig), bedeckt mit einer Glasscheibe und erhitzt, bis das Jod geschmolzen ist. Man schwenkt einige Zeit um und läßt erkalten. Das Jod läßt sich leicht

herausnehmen. Es wird grob zerrieben und mit Wasser gewaschen. Die Jodkalilösung wird gelegentlich wieder mit den Jodresten verarbeitet. Um das Jod zu trocknen, wird es gepulvert, auf dem Boden einer ausgußlosen Porzellanschale ausgebreitet und unter Bedeckung mit einem großen Uhrglase auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Das Uhrglas beschlägt sich mit Wasser und etwas Jod, es wird alle Minuten ausgewechselt und in ein Becherglas abgespült, abgetrocknet und so fortgefahren, bis man einen beim Abspülen überall festhaftenden Jodanflug erhält. Dann ist das Jod in der Schale trocken.

Steht kein Sauerstoffgasometer zur Verfügung, dann kann man das Jod auch durch Einleiten von salpetriger Säure freimachen. Hierzu erzeugt man die Salpetrige Säure (+ Untersalpetersäure) in einem Halbliterkolben aus 15 g Stärke und 90 g konz. roher Salpetersäure, indem man die Masse erwärmt, bis sich rote Dämpfe entwickeln, dann die Flamme entfernt und kühlt, falls die Reaktion zu heftig wird. Ist die Ausscheidung des Jods vollständig, dann verfährt man wie oben angegeben.

Eigenschaften: Schwarzgraue, metallisch glänzende, trockene, rhombische Tafeln oder Blättchen, die beim Erhitzen violette Dämpfe entwickeln. Löslich in etwa 4000 T. H_2O, in 9 T. Weingeist und in etwa 200 T. Glyzerin mit brauner bis rotbrauner Farbe. Es löst sich reichlich in Äther und wäßriger KJ-Lösung mit rotbrauner, im Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe.

Prüfung: DAB. 6, S. 359.

Literatur: E. I, 113; Schm. I, 289.

193. Acidum hydrojodicum

Jodwasserstoffsäure

HJ = 128

Ausgangsstoffe: 50 g Jod,
Schwefelwasserstoff.

Geräte: Schwefelwasserstoff-Kipp, Fraktionierkolben 200.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Um eine wäßrige Jodwasserstoffsäure zu erhalten übergießt man 25 g feingepulvertes Jod in einem Erlenmeyerkolben (200) mit 50 ccm Wasser, leitet Schwefelwasserstoff hindurch und fügt unter weiterem H_2S-Einleiten in kleinen Portionen weitere 25 g gepulvertes Jod hinzu, bis die Mischung vollständig entfärbt ist. Dann wird bis zum Zusammenballen des Schwefels geschüttelt, vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossen, bis zur Verjagung des H_2S

erwärmt, durch Asbestwolle filtriert und falls nur eine 10%ige Jodwasserstoffsäure gewünscht wird, auf 500 g mit Wasser verdünnt.

Will man jedoch eine konzentrierte Säure haben, so muß destilliert werden, wobei bei 126° eine Säure mit 57% Jodwasserstoff konstant siedend übergeht. In den Fraktionierkolben bringt man eine Messerspitze voll roten Phosphor.

Ausbeute: 500 g 10%ige Säure bzw. 80—85 g 57%ige Säure.

Eigenschaften: Farblose, sich am Licht braunfärbende, stark saure Flüssigkeit. Die Lösung bleibt farblos, wenn man einige Stück Kupferdraht hineinbringt. D 13,5° der 10%igen Säure 1,077, der 57%igen Säure 1,7. Kp. siehe oben.

Vorgang: $2J + H_2S = 2HJ + S$

Man kann analog der Darstellung der HBr (Präp. 191) HJ auch durch Eintragen von Jod in eine wäßrige Suspension von rotem Phosphor erhalten.

Literatur: H. I, 1544.

Anschlußpräparate: Kalziumjodid 76.
Strontiumjodid 84.

194. Acidum jodicum

Jodsäure

$HJO_3 = 176$

und

195. Acidum jodicum anhydricum

Jodsäureanhydrid, Jodpentoxyd

$J_2O_5 = 334$

Ausgangsstoffe: 22 g Jod,
100 ccm rauchende Salpetersäure.

Geräte: Porzellanbecher oder kurz- und weithalsiger Jenaer Rundkolben 100, Rundkolben 1000, Ölbad.

Dauer 1 Tag (1/4).

Ausführung: Im 1000-ccm-Kolben erwärmt man 100 ccm rauchende Salpetersäure auf dem Wasserbade auf 70° und trägt innerhalb 30—45 Minuten 22 g gepulvertes Jod in Portionen von je 0,5 g ein. Um Jodverluste zu vermeiden, setzt man einen Trichter auf. Man erhöht die Temperatur dann langsam auf 80—85° und beläßt hierbei etwa 45 Minuten, wobei man hochsublimiertes Jod öfters mit wenigen Tropfen Wasser herunterspült. Mit wenig Wasser wird der Kolbeninhalt mit der entstandenen Jodsäure in einem Porzellanbecher oder in einen kurz- und weithalsigen 100-ccm-

Rundkolben übergeführt und durch allmähliches Erhitzen im Ölbade auf 200° (1 Stunde lang) die Salpetersäure verjagt. Das entstandene trockene Jodsäureanhydrid wird in etwa 300 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und zur Kristallisation eingedampft.

Will man Jodpentoxyd herstellen, dann wird die Jodsäure einige Zeit auf 170—180° erhitzt, wodurch sie ihr Wasser verliert und in das Anhydrid übergeht.

Ausbeute: 27—28,5 g Jodsäure.

Eigenschaften: I. Jodsäure: Weißes Pulver oder rhombische Kristalle, in gleichen Teilen H_2O; schwer in Alkohol löslich.

II. Jodpentoxyd: Kleine weiße Kristallschuppen, F. 300° (unter Zersetzung), Geruch schwach, dem Jod ähnlich. Unlöslich in absol. Alkohol und Äther. In H_2O löslich unter Bildung von Jodsäure.

Vorgang: Jod wird durch rauchende Salpetersäure zu Jodsäure oxydiert. Beim Erhitzen auf 200° entsteht Jodsäureanhydrid, das beim Lösen in H_2O wieder in Jodsäure übergeht.

Literatur: H. I, 1545; E. I, 156.

196. Jodum chloratum

Jodmonochlorid

$JCl = 162{,}38$

Ausgangsstoffe: 30 g trockenes Jod,
Chlorgas (Präp. 187).

Geräte: Fraktionierkolben 100, Kühlrohr.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Über das Jod, das sich in dem Fraktionierkolben mit absteigendem langem Kühlrohr befindet, wird so lange trockenes Chlor geleitet, bis alles Jod flüssig geworden ist. Die rotbraune Flüssigkeit wird alsdann im langsamen Chlorstrom abdestilliert. Das Jodmonochlorid geht bei 100—102° über und wird in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen.

Ausbeute: 33—35 g.

Eigenschaften: Rotbraune Flüssigkeit, die beim Abkühlen kristallinisch erstarrt, Kp 101,5°, F 25°, $D_{16} = 3{,}285$.

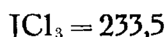
Unzersetzt in HCl löslich, durch Wasser tritt Zersetzung in Jodsäure, Salzsäure und Jod ein.

Vorgang: $2\,J + Cl_2 = 2\,JCl$

Literatur: Schm. I, 309.

197. Jodum trichloratum

Jodtrichlorid



$JCl_3 = 233{,}5$

Ausgangsstoffe: 25 g Jod,
Chlorgas (Präp. 187).

Geräte: Dreihalsige Woulffsche Flasche 250, Retorte 100.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man führt das Rohr einer Retorte in den mittleren Tubus einer schräggestellten, dreifach tubulierten Woulffschen Flasche, in den unteren Hals kommt ein möglichst weites Chloreinleitungsrohr und in die dritte obenstehende Öffnung ein weites Ableitungsrohr, um das überschüssige Chlor zu entfernen. Das letztere Rohr wird zweckmäßigerweise nicht zu kurz gewählt und ist als Steigrohr zunächst aufwärts zu führen. Die Retorte und die Rohre dichtet man mit Asbestpapier, das man mit Wasserglaslösung anfeuchtet. Nun leitet man einen mäßigen trockenen Chlorstrom in die Flasche und dann erhitzt man die mit Jod beschickte Retorte, so daß stets etwas Jod in die Flasche übersublimiert. Das Jod verbindet sich sofort mit dem Chlor und setzt sich als Jodtrichlorid in gelben Nadeln an den Wandungen ab. Da das JCl_3 bereits bei 25° schmilzt und sehr flüchtig ist, muß die Flasche durch Wasser gut gekühlt werden. Nach Beendigung der Reaktion leitet man zur Verdrängung des Chlors einige Zeit trockenes Kohlendioxyd durch die Flasche und bringt das JCl_3 in ein gutschließendes Gefäß.

Ausbeute: 30—40 g.

Eigenschaften: Pomeranzengelbe, lange Nadeln, die sich beim Aufbewahren in große durchsichtige rhombische Tafeln umwandeln. F = 25° unter Chlorentwicklung. Sehr flüchtig, Geruch durchdringend stechend, zu Tränen und Husten reizend. In 5 T. H_2O zum Teil unzersetzt löslich. Äther und Alkohol zersetzen es in Gegenwart von H_2O. Bei etwa 25° zerfällt es in flüssiges Jodmonochlorid und Chlor. Dient in der organischen Chemie als Chlorüberträger bei Chlorierungen und in der Medizin als Antiseptikum.

Vorgang: $2\,J + 3\,Cl_2 = 2\,JCl_3$

Literatur: H. I, 1546; E. I, 121.

VII. Nebengruppe: Mangan

198. Manganum carbonicum

Mangankarbonat, Manganokarbonat


$MnCO_3 = 115$

Ausgangsstoffe: Rückstände der Chlorgewinnung (Präp. 187), [oder 100 g krist. Manganosulfat (Präp. 201)], 130 g krist. Natriumkarbonat.

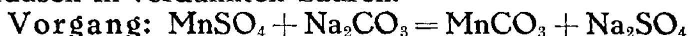
Geräte: Filtrierstutzen 2000, große Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Die nach der bei Präp. 199 gegebenen Vorschrift von Eisen befreite und mit ausgekochtem Wasser auf 1000 ccm verdünnte Manganchlorürlösung, die etwa 100 g $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ enthalten soll, oder eine Lösung von 100 g krist. Mangansulfat in 1000 ccm ebenfalls abgekochtem Wasser wird in eine filtrierte Lösung von 130 g krist. Natriumkarbonat in 1000 ccm abgekochtem warmem Wasser unter Umrühren eingegossen. Man läßt den Niederschlag absitzen, wäscht mehrmals durch Dekantieren, dann auf der Nutsche bis zum Verschwinden der Cl'- bzw. SO_4''-Reaktion aus und trocknet bei 50—60°.

Ausbeute: Aus 100 g Manganosulfat 40—45 g, aus dem Chlorür etwa 10 g mehr.

Eigenschaften: Weißliches oder rötlichweißes, zartes, geschmackloses Pulver, fast unlöslich in H_2O, leicht löslich unter Aufbrausen in verdünnten Säuren.


Vorgang: $MnSO_4 + Na_2CO_3 = MnCO_3 + Na_2SO_4$

Literatur: H. II, 129.

199. Manganum chloratum

Manganchlorür, Manganochlorid


$MnCl_2 \cdot 4 H_2O = 198$

Ausgangsstoffe: Rückstände der Chlorbereitung (Präp. 187).

Geräte: Saugflasche (250) und mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Die bei der Chlorherstellung erhaltene salzsaure Manganchlorürlösung wird nach dem Filtrieren in einer Porzellanschale auf dem Drahtnetz zur Trockene eingedampft. Der Salzrückstand wird durch Kochen in Wasser gelöst und aus 1/10 der Lösung mit überschüssiger Sodalösung Mangankarbonat gefällt, dieses durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, dann

noch feucht zu der Hauptmenge der Manganlösung hinzugegeben und damit so lange in der Wärme digeriert, bis eine abfiltrierte Probe durch Kaliumferrocyanid nur weiß, nicht mehr blau gefällt wird. Dann wird filtriert, das Filtrat schwach mit Salzsäure angesäuert und zur Kristallisation eingedampft.

Ausbeute: Aus 100 g Braunstein, der bei der Chlorbereitung umgesetzt wurde, etwa 150 g Manganchlorür.

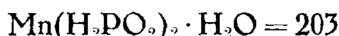
Eigenschaften: Rötliche hygroskopische Kristalle, löslich bei 10° in 0,66 T. H_2O, auch in H_2O-haltigem Weingeist. Die verdünnte wäßrige Lösung ist fast farblos, die konzentrierte blaßrötlich, die alkoholische grünlich.

Vorgang: Durch das Erhitzen mit Mangankarbonat wird das als Verunreinigung hauptsächlich vorhandene Eisen und Kobalt als Karbonat entfernt.

Literatur: E. I, 474; H. II, 130.

200. Manganum hypophosphorosum

Manganohypophosphit, unterphosphorigsaures Mangan



$Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O = 203$

Ausgangsstoffe: 25 g Kalziumhypophosphit (Präp. 75),
48 g Manganosulfat (Präp. 201),
8,5 g Ammoniumkarbonat,
120 ccm 2-n Ammoniakflüssigkeit (3,4%ig),
Oxalsäure.

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 2 Tage (½).

Ausführung:

I. Manganooxalat

48 g Manganosulfat werden in 300 ccm Wasser gelöst und in der Siedehitze mit einer Lösung 20 g Ammoniumkarbonat in 120 ccm 2-n Ammoniakflüssigkeit (3,4%ig) gefällt. Die Mischung wird weiter erhitzt, bis der Niederschlag kristallinisch geworden ist und sich gut absetzt. Dann wird durch Dekantieren gut ausgewaschen, mit 100 ccm Wasser angeschlemmt und in der Siedehitze mit einer heißen, wäßrigen Lösung von Oxalsäure (33%ig) versetzt, bis sich kein CO_2 mehr entwickelt und das Gemisch sauer reagiert. Das Manganooxalat [$(COO)_2Mn \cdot 2\,H_2O$] bildet weiße Nadeln und wird nach dem Abkühlen abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: Etwa 33 g.

II. Manganohypophosphit

25 g Kalziumhypophosphit werden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 26,5 g Manganooxalat versetzt und eine Stunde auf dem Drahtnetze zum Sieden erhitzt. Das gebildete Kalziumoxalat wird abgenutscht, nachgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Kristallisation eingedampft. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte wird abgenutscht und mit wenig Wasser nachgewaschen. Aus der Mutterlauge kann man durch weiteres Einengen noch weitere Mengen erhalten. Unbedingt auf Oxalatfreiheit zu prüfen!

Ausbeute: 13—15 g.

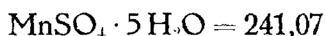
Eigenschaften: Rosarote Kristalle oder kristallinisches Pulver, das sich an der Luft nicht verändert und in H_2O löslich ist. Beim Erhitzen im Probierrohre verknistert es unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff.

Prüfung: Auf Oxalatfreiheit: Man löst eine Probe in verdünnter Essigsäure, setzt einige Tropfen Kalziumchloridlösung zu, neutralisiert mit Ammoniak und säuert wieder mit Essigsäure an. Die Lösung muß beim Erwärmen klar werden.

Literatur: V. I, 571; H. II, 133; Schm. I, 1197.

201. Manganum sulfuricum

Mangansulfat, Manganosulfat, Manganvitriol



$MnSO_4 \cdot 5\,H_2O = 241{,}07$

Ausgangsstoffe: 50 g Braunstein, gepulverter,
80 g konz. Schwefelsäure.

Geräte: Kleine Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Der Braunstein wird in einer Porzellanschale mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf dem Drahtnetze zunächst langsam bis zur Umsetzung erhitzt und dann noch so lange weiter bis zur Rotglut, als noch weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Hierdurch wird das vorhandene Ferrisulfat zersetzt. Den Schalenrückstand laugt man mit Wasser aus, filtriert und dampft zur Kristallisation ein. Vorher prüft man auf Abwesenheit von $Fe^{\cdot\cdot}$, indem man einige Tropfen der Lösung mit Salzsäure und Chlorwasser oder Wasserstoffsuperoxyd erhitzt und dann mit Rhodankalilösung versetzt. Es darf keine Rotfärbung auftreten, andernfalls muß man entweder nochmals mit Schwefelsäure glühen oder die Lösung mit etwas aus einem kleinen Teil derselben Lödung frisch gefälltem Mangankarbonat schütteln, wodurch auch das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ entfernt wird.

Ausbeute: 80—100 g.

Eigenschaften: Rosenrote, rhombische, verwitternde Kristalle mit 1, 3, 4, 5 oder 7 Molekülen H_2O. Bei der Kristallisation zwischen 7 und 20° enthält es 5, zwischen 20—30° 4 Moleküle H_2O.

Vorgang: $2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2$

Literatur: B. II, 235; E. I, 475.

VIII. Gruppe: Eisen, Nickel

202. Ferrum bromatum

Ferrobromid, Eisenbromür, Eisen-II-bromid



$FeBr_2 = 216$

Ausgangsstoffe: 30 g Eisenpulver,
80 g Brom,
1 ccm Bromwasserstoffsäure (Präp. 191).

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Das Eisenpulver wird mit 120 ccm Wasser übergossen und unter Umrühren tropfenweise mit 80 g Brom zusammengebracht. Es wird vom eventuell ungelösten Eisen abfiltriert, das Eisen mit wenig Wasser nachgewaschen, das Filtrat unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand im Chlorkalziumexsikkator neben einigen Stangen Kaliumhydroxyd getrocknet und in gutschließendem Glase aufbewahrt.

Ausbeute: Etwa 100 g.

Eigenschaften: Grünlichweißes Pulver oder beim Auskristallisieren der konzentrierten Lösung hellgrüne Kristalle, leicht löslich in H_2O. Salz ist wenig haltbar.

Vorgang: $Fe + Br_2 = FeBr_2$

Literatur: H. I, 1253.

203. Ferrum chloratum

Eisenchlorür, Ferrochlorid, Eisen-II-chlorid



$FeCl_2 \cdot 4\,H_2O = 198{,}82$

Ausgangsstoffe:

35 g Eisendraht oder kleine Nägel,

150 g reine Salzsäure (25%ige) oder 100 g 38%ige + 50 ccm Wasser.

Geräte: Mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: In einen 300-ccm-Kolben gibt man die Salzsäure und trägt allmählich das Eisen ein. Wenn die Gasentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur fast aufgehört hat, erwärmt man den Kolben einige Zeit mäßig, bis die Einwirkung der Säure auf das Eisen völlig beendet ist. Dann wird schnell an der Pumpe abfiltriert und das Filtrat in einer tarierten Porzellanschale über freier Flamme schnell bis zum Salzhäutchen eingedampft. Man fügt dann zu der Flüssigkeit 20 Tropfen Salzsäure (25%ig) und dampft unter Umrühren mit dem Glasstabe bis auf 98—100 g Rückstand ab oder so lange, bis eine Probe, auf einen kalten Gegenstand gebracht, zu einer Kristallmasse erstarrt. Man läßt die ganze Masse erstarren, zerrührt die Kristallmasse und füllt sofort in ein Glasstöpselglas.

Ausbeute: Etwa 100 g.

Eigenschaften: Grünliches, kristallines Pulver, das sich in der gleichen Menge Wasser unter Zusatz einiger Tropfen HCl mit grüner Farbe klar löst. Aufbewahrung am besten im hellen Licht unter Luftabschluß.

Vorgang: $Fe + 2\,HCl = FeCl_2$

Literatur: H. I, 1258.

204. Ferrum hypophosphorosum

Eisenhypophosphit, unterphosphorigsaures Eisen



$Fe_2(H_2PO_2)_6 = 502$

Ausgangsstoffe:

30 g Kalziumhypophosphit (Präp. 75),
66 g Eisenchloridlösung (Präp. 210) (Liq. Ferri sesquichlorati mit 10% Fe) oder
30 g Eisenchlorid ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$).

Geräte: Saugflasche 250, mittlere Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst 30 g Kalziumhypophosphit in 250 ccm Wasser und versetzt die Lösung mit 66 g Eisenchloridlösung. Der ausgefällte Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und auf Ton getrocknet.

Ausbeute: Etwa 30 g.

Eigenschaften: Weißes oder grauweißes Pulver, luftbeständig, geruch- und fast geschmacklos. Löst sich nur wenig in reinem Wasser, leichter in Gegenwart von unterphosphoriger Säure und Natrium citricum.

Prüfung: Verdünnte Essigsäure muß das Salz vollständig lösen (Abwesenheit von Ferriphosphat), diese Lösung darf mit Ammon-

oxalat keinen weißen in HCl löslichen Niederschlag geben (Ca-Salze).

Vorgang: $3\,Ca(H_2PO_2)_2 + 2\,FeCl_3 = 3\,CaCl_2 + Fe_2(H_2PO_2)_6$

Literatur: B. II, 17.

205. Ferrum jodatum

Eisenjodür, Ferrojodid

$FeJ_2 = 310$ und $FeJ_2 \cdot 4\,H_2O = 382$

Ausgangsstoffe: 41 g Jod,
12,5 g Eisenpulver.

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: In einem Erlenmeyerkolben übergießt man 41 g gepulvertes Jod mit 50 ccm Wasser und setzt nach und nach in kleinen Anteilen unter fortwährendem Umschwenken 12,5 g Eisenpulver hinzu. Wird die Reaktion zu heftig, dann muß gekühlt werden. Sobald die braunrote Färbung der Flüssigkeit hellgrünlich geworden ist, wird rasch durch ein kleines Faltenfilter filtriert oder besser noch abgenutscht und auf dem Drahtnetz schnell so weit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen beim raschen Abkühlen sogleich erstarrt. Man läßt im Vakuumexsikkator auskristallisieren und hebt das Ferrojodid im zugeschmolzenen Reagenzglase, am besten in Wasserstoffatmosphäre auf.

Ausbeute: Etwa 50 g wasserfreies Ferrojodid.

Eigenschaften: Hellgrüne, kristallinische Salzmasse, die an der Luft zerfließt und sich unter Oxydation und Abspaltung von Jod zersetzt.

Vorgang: $Fe + J_2 = FeJ_2$

Literatur: B. II, 18.

206. Ferrum oxydatum hydricum (fuscum)

Braunes Eisenoxydhydrat

$[Fe(OH)_3] = 107$

Ausgangsstoffe:

200 g Eisenchloridlösung (Liq. Ferri sesquichlorati 10% Fe) (Präp. 210) oder eine Lösung von

100 g Eisenchlorid ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2$) (Präp. 211) in 100 ccm Wasser.

Geräte: Filtrierstutzen 5000, Koliertuch, Dialysator, große Saugflasche, mittlere Nutsche.

Dauer: Einige Tage (1/2).

Ausführung: Die Eisenchloridlösung wird mit 1000 ccm Wasser verdünnt und in eine Mischung von 200 ccm Ammoniakflüssigkeit (10%ig) und 4000 ccm Wasser unter Umrühren eingegossen. Nach der Mischung muß die Flüssigkeit Lackmuspapier deutlich bläuen, andernfalls ist noch Ammoniak zuzusetzen. Der Niederschlag wird mehrmals durch Dekantieren mit Wasser gewaschen, dann auf ein leinenes Koliertuch gebracht und dort weiter so lange mit H_2O ausgewaschen, bis das Waschwasser nach dem Ansäuern mit HNO_3 durch $AgNO_3$ nur noch schwach getrübt wird. Alsdann wird bis zur vollständigen Cl'-Freiheit dialysiert. Schließlich wird auf einer Nutsche abgesaugt und das Eisenhydroxyd endlich auf Ton bei höchstens 30° getrocknet.

Ausbeute: 32—35 g.

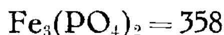
Eigenschaften: Feines, rotbraunes Pulver, geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren.

Vorgang: $FeCl_3 + 3\,NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3\,NH_4Cl$

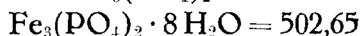
Literatur: H. I, 1272.

207. Ferrum phosphoricum oxydulatum

Ferrophosphat, phosphorsaures Eisenoxydul, Eisenphosphat



$$Fe_3(PO_4)_2 = 358$$



$$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O = 502,65$$

Ausgangsstoffe:

30 g krist. Eisensulfat (Präp. 213),
40 g krist. sekundäres Natriumphosphat (DAB. 6).

Geräte: Saugflasche 500, mittlere Nutsche.

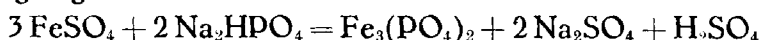
Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst das Ferrosulfat in 180 ccm Wasser und gießt die filtrierte Lösung unter Umrühren in die klare Lösung des Natriumphosphats in 160 ccm Wasser. Der Niederschlag wird sofort, um eine nachträgliche Abscheidung von Ferriphosphat zu verhindern, abgesaugt und durch Aufrühren auf der Nutsche so lange mit kaltem, abgekochtem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine SO_4''-Reaktion mehr gibt, schnell abgesaugt und auf Filtrierpapier oder Ton im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute: 10—12 g.

Eigenschaften: Blaugraues bis lavendelblaues Pulver (infolge geringer Oxydation), beim Erhitzen graugrün werdend, geruch- und geschmacklos.

Vorgang:



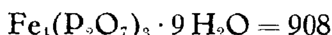
$$3\,FeSO_4 + 2\,Na_2HPO_4 = Fe_3(PO_4)_2 + 2\,Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

Um die freiwerdende H_2SO_4 unschädlich zu machen, nimmt man einen großen Überschuß an Na_2HPO_4 zur Fällung.

Literatur: B. II, 28; H. I, 1278.

208. Ferrum pyrophosphoricum

Ferripyrophosphat, Eisenpyrophosphat



$$Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 9\,H_2O = 908$$

Ausgangsstoffe:

42 g Natriumpyrophosphat (Präp. 27),
63 g Eisenchloridlösung (Liq. ferri sesquichlor. 10% Fe) (Präp. 210).

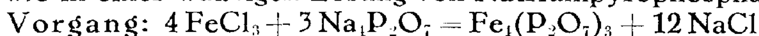
Geräte: Becherglas oder Filtrierstutzen 1000, Koliertuch, mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag.

Ausführung: Eine kalte Lösung von 42 g Natriumpyrophosphat in 250 ccm Wasser wird allmählich in eine kalte Mischung von 63 g Eisenchloridlösung mit 400 ccm Wasser unter Umrühren eingegossen. Man läßt absetzen, gießt die klare Flüssigkeit ab, dekantiert mit Wasser, bringt auf ein leinenes Koliertuch oder eine geräumige Nutsche und wäscht weiter aus, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit HNO_3 durch $AgNO_3$ nur noch wenig opalisierend getrübt wird und trocknet den Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Tonteller.

Ausbeute: Etwa 25 g.

Eigenschaften: Weißliches, fast geschmackloses, amorphes Pulver, fast unlöslich in H_2O, langsam löslich in verdünnter HCl sowie in einer wäßrigen Lösung von Natriumpyrophosphat.

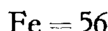


Vorgang: $4\,FeCl_3 + 3\,Na_4P_2O_7 = Fe_4(P_2O_7)_3 + 12\,NaCl$

Literatur: H. I, 1281.

209. Ferrum reductum

Reduziertes Eisen



$$Fe = 56$$

Ausgangsstoffe:

500 g Eisenchloridlösung (Liq. Ferri sesquichlor. 10% Fe) (Präp. 210),
250 g Ammoniakflüssigkeit (Liq. Ammon. caustic. tripl.) (25%ig).

Geräte: Filtrierstutzen 5000, (Koliertuch), Saugflasche 1000, große Nutsche, 50—60 cm Eisenrohr, Wasserstoff-Kipp- oder Bombe.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: Man verdünnt in einem 5-l-Stutzen 250 g Ammoniak (25 %ig) mit 500 ccm kaltem Leitungswasser und gießt in dünnem Strahle unter gutem Rühren 500 g mit 4500 ccm Leitungswasser verdünnte Eisenchloridlösung hinzu. Das ausgeschiedene Ferrihydroxyd läßt man absitzen und wäscht es durch oftmaliges Dekantieren mit viel Leitungswasser und zuletzt mit destilliertem Wasser so lange aus, bis daß eine Probe des mit HNO_3 angesäuerten Filtrates mit $AgNO_3$ keine oder nur noch schwache Opaleszenz gibt; dann wird koliert oder abgesaugt und nach dem Auspressen bei 100° getrocknet. Das zerriebene Hydroxyd füllt man locker in ein 60—80 cm langes, 3/8—1/2zölliges, vorher ausgeglühtes Gasrohr, schiebt hinten und vorn einen lockeren Asbestpfropfen in das Rohr, klopft in waagerechter Lage einige Male auf, um eine Luftrinne zu erhalten, und erhitzt es unter Durchleiten von getrocknetem Wasserstoff auf einem Verbrennungsofen zur Rotglut so lange, als in einer vorgelegten Glasröhre noch Wassertröpfchen wahrnehmbar sind. Das Erhitzen darf erst erfolgen, wenn die Luft vollständig verdrängt ist. (Vorsicht! Knallgas!) Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome bringt man das Ferr. reduct. rasch in ein trockenes Stöpselglas. Wird zu gelinde erhitzt, so wird das Eisen pyrophorisch und entzündet sich an der Luft von selbst, wird zu stark erhitzt, so wird es zu dicht, in beiden Fällen ist es unbrauchbar.

Ausbeute: 40—45 g.

Eigenschaften und Prüfung: Siehe DAB. 6, S. 255.

Vorgang: I. $FeCl_3 + 3\,NH_3 + 3\,H_2O = 3\,Fe(OH)_3 + 3\,NH_4Cl$

II. $2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2 = 2\,Fe + 6\,H_2O$

Literatur: B. II, 32.

210. Liquor Ferri sesquichlorati

Eisenchloridlösung (mit 29 % $FeCl_3$ oder 10 % **Fe**).

Ausgangsstoffe:

50 g Eisendraht oder kleine Nägel,
250 g Salzsäure (25 %ig) (bzw. 165 g [oder 139 ccm] 38 %ige $HCl + 85$ ccm H_2O),
etwa 130 g Salzsäure (25 %ig) (bzw. 87 g [oder 73 ccm] 38 %ige $HCl + 43$ ccm H_2O),
etwa 65 g Salpetersäure (25 %ig).

Geräte: —.

Dauer: 1 Tag (1/2).

Ausführung: In einen Kolben (500) gibt man die Salzsäure, trägt allmählich das Eisen ein und erwärmt, wenn die Gasentwick-

lung nachgelassen hat, bis keine solche mehr stattfindet. Die Lösung wird noch warm durch ein auf der Handwaage gewogenes Filter filtriert, der Filterrückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Auf je 100 Teile gelöstes Eisen werden der Lösung 260 Teile Salzsäure (25%ig) und 135 Teile Salpetersäure (25%ig) zugefügt. Die Mischung wird in einem etwa zur Hälfte gefüllten Glaskolben mit aufgesetztem Trichter auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sie eine rötlichbraune Farbe angenommen hat und bis ein zur Probe herausgenommener Tropfen nach dem Verdünnen mit H_2O durch Kaliumferricyanidlösung nicht mehr sofort gebläut wird. Die Flüssigkeit wird dann in einer tarierten Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 Teile darin enthaltenen Eisens 483 Teile beträgt und der Rückstand so oft mit Wasser verdünnt, einige Kubikzentimeter Salzsäure zugegeben und wieder auf 483 Teile eingedampft, bis sich beim Überschichten einer erkalteten Mischung von 2 ccm der Flüssigkeit und 2 ccm konz. H_2SO_4 mit 1 ccm Ferrosulfatlösung zwischen den beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone mehr bildet. Dann wird die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit Wasser bis zum zehnfachen Betrage des Gewichtes des darin gelösten Eisens verdünnt.

Ausbeute: Etwa 500 g.

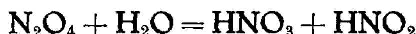
Eigenschaften: Klare, gelbbraune Flüssigkeit. D = 1,275—1,285, Gehalt 9,8—10,3% Fe.

Prüfung und Gehaltsbestimmung: Siehe DAB. 6, S. 402.

Vorgang: I. $Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2$

II. $3\,FeCl_2 + HNO_2 + 3\,HCl = 3\,FeCl_3 + NO + 2\,H_2O$

Bei der stöchiometrischen Durchrechnung sieht man, daß auf 100 T. Fe nicht 135 T., sondern eigentlich 150 T. HNO_3 nötig wären. Es gelingt aber auch mit der geringeren Menge HNO_3 das $Fe^{\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu oxydieren, weil das entstehende NO durch den Luftsauerstoff in N_2O_4 (bzw. NO_2) übergeführt wird und dieses mit dem Wasserdampf HNO_3 und HNO_2 bildet nach der Formel:



$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

Beide Säuren wirken wieder oxydierend. Die überschüssige HNO_3 muß durch mehrmaliges Eindampfen, wobei man, um Oxychloridbildung zu verhindern, etwas HCl zugibt, vollständig entfernt werden.

Literatur: H. I, 1283.

Anschlußpräparate: Eisenchlorid 211,
Eisenoxydhydrat 206,
Eisenpyrophosphat 208,
reduziertes Eisen 209.

211. Ferrum sesquichloratum cristallisatum

Ferrichlorid, Eisenchlorid, Eisen-III-chlorid


$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O = 270$

Ausgangsstoffe: 250 g Eisenchloridlösung (10% Fe, D = 1,28) (Präp. 210).

Geräte: —.

Dauer: 2 Tage.

Ausführung: Die Eisenchloridlösung (250 g) wird in einer tarierten Porzellanschale auf dem Drahtnetze auf 121 g eingedampft und der Rückstand in der bedeckten Schale an einem kühlen, trockenen Orte erkalten gelassen. In 1—2 Tagen ist er zu einer gelben Kristallmasse erstarrt. Man erwärmt die Schale kurz über freier Flamme, um den Kuchen von der Wandung abzulösen, zerkleinert ihn in einer Reibschale und bringt die Stücke sofort in ein Glasstöpselglas, das mit Paraffin abgedichtet wird.

Ausbeute: 120 g.

Eigenschaften: Gelbe, zerfließliche Kristallmasse, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Äther-Weingeist. Beim Erwärmen schmilzt es bei etwa 35—40°.

Prüfung: Wie Liq. Ferri sesquichlorati nach dem DAB. 6, S. 402.

Vorgang: —.

Literatur: H. 1925, I, 1282.

212. Ferrum sulfuratum

Schwefeleisen, Eisensulfid


$FeS = 88$

Ausgangsstoffe: 120 g Eisenfeilspäne,
90 g gereinigter Schwefel.

Geräte: Hessischer Schmelztiegel mit Deckel 250.

Dauer: 1 Tag (¼).

Ausführung: Die Eisenspäne und der Schwefel werden abwechselnd in 3 mm dicken Schichten in den Schmelztiegel bis ¼ seines Rauminhaltes unter Drücken eingebracht. Alsdann wird der mit dem Deckel verschlossene Tiegel in ein Kohlenfeuer (Schmiedeofen) erhitzt. Schon bei verhältnismäßig geringer Hitze verbindet sich das Eisen mit dem Schwefel unter lebhafter Reaktion. Man erhitzt unter Verstärkung des Feuers, bis der überschüssige Schwefel verbrannt und das Schwefeleisen geschmolzen ist, und gießt dieses dann auf eine Eisenplatte aus.

Ausbeute: 160—170 g.

Eigenschaften: Dunkelgraue oder grauschwarze, stellenweise blasige, harte Massen. Mit verdünnten Säuren entwickelt FeS Schwefelwasserstoff.

Vorgang: $Fe + S = FeS$

Literatur: H. I, 1287.

213. Ferrum sulfuricum

Ferrosulfat, Eisensulfat, Eisenvitriol



$FeSO_4 \cdot 7\,H_2O = 278{,}02$

Ausgangsstoffe: Kleine Eisennägel oder besser noch die verbrannte Lösung des Schwefelwasserstoff-Kipps.

Geräte: Stehkolben oder Erlenmeyer 1000.

Dauer: 1 Tag (½).

Ausführung: Man erhitzt 100 g Nägel mit 150 g Schwefelsäure, die mit 500 ccm Wasser verdünnt ist (H_2SO_4 in H_2O gießen!), auf dem Wasserbade, bis nichts mehr gelöst wird und ein kleiner Teil Fe zurückbleibt. Die neutrale Sulfatlösung wird siedendheiß in eine mit Schwefelsäure ausgespülte Schale filtriert und der Kristallisation überlassen. Man dekantiert von der Mutterlauge, spült die Kristalle erst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol ab, legt sie auf Filtrierpapier und trocknet möglichst schnell bei etwa 30°. Die Lösung aus dem H_2S-Kipp konzentriert man durch Eindampfen und läßt wie oben kristallisieren. Man erhält hierbei ein besonders reines Ferrosulfat. Ein völlig von Oxydsalz freies, sehr reines, feinkristallisiertes Ferrosulfat erhält man, wenn man nach dem DAB. 6, S. 257, die noch warme Sulfatlösung in 300 g Alkohol filtriert, der durch Umrühren in kreisender Bewegung gehalten wird. Das kristalline Pulver saugt man ab und wäscht mit Alkohol nach. Man trocknet auf Filtrierpapier bis der Geruch nach Alkohol verschwunden ist.

Ausbeute: Aus 100 g Eisen 400—450 g.

Eigenschaften: Kristallinisches, an der Luft verwitterndes, hellgrünes Pulver. Löslich in etwa 1,8 T. H_2O mit bläulich grüner Farbe.

Prüfung: DAB. 6, S. 257. Löslich in 1,8 T. H_2O.

Vorgang: $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$

Literatur: E. I, 484; DAB. 6, S. 257.

Anschlußpräparate: Eisenphosphat 207,
Getrocknetes Ferrosulfat 214,
Ferriammoniumsulfat 215.

214. Ferrum sulfuricum sicc.

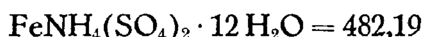
Getrocknetes Ferrosulfat, entwässerter Eisenvitriol


$FeSO_4 = 151{,}9$

Ausgangsstoff: 100 g Eisensulfat ($FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$) (Präp. 213).
Geräte: —.
Dauer: 1 Tag (1/4).
Ausführung: Ferrosulfat wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade allmählich erwärmt, bis es 35 bis 36% an Gewicht verloren hat.
Ausbeute: 64 g.
Eigenschaften: Weißliches Pulver, das sich in H_2O langsam zu einer meist getrübten Flüssigkeit löst. Gehalt mindestens 30,2% Fe.
Prüfung und Gehaltsbestimmung: DAB. 6, S. 258.
Vorgang: $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O \rightarrow [FeSO_4] + 7\,H_2O$
Literatur: DAB. 6, 258.

215. Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum

Ferriammoniumsulfat
Eisen-Ammoniakalaun


$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O = 482{,}19$

Ausgangsstoffe: 80 g Ferrosulfat, kristallisiert (Präp. 213),
15 g konz. Schwefelsäure,
25 g reine Salpetersäure (25%ig),
19 g Ammoniumsulfat.
Geräte: —.
Dauer: Einige Tage (1/2).
Ausführung:

I. Darstellung des Ferrisulfats

Das Ferrosulfat (80 g) wird mit 40 ccm Wasser, 15 g konz. Schwefelsäure und 25 g reiner Salpetersäure (25%ig) in einem mit Trichter verschlossenen Kolben, der von der Mischung zu 2/3 angefüllt sein soll, so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit klar und von brauner Farbe geworden ist, sowie einige Tropfen davon nach starker Verdünnung durch frischbereitete Ferricyankaliumlösung sofort nicht mehr blau gefärbt werden. Dann ist die Oxydation des Ferro- zum Ferrisulfat beendigt. Die Flüssigkeit wird dann in einer tarierten Porzellanschale auf 100 g eingedampft, von neuem mit 50 ccm Wasser versetzt, wieder auf 100 abgedampft und diese Operation so oft wiederholt, bis keine Salpetersäure

mehr im Rückstand nachweisbar ist. Schließlich ergänzt man auf 160 g bzw. auf das spezifische Gewicht 1,428—1,430.

II. Darstellung des Ferriammoniumsulfats

Die nach I. erhaltene Ferrisulfatlösung (160 g) wird mit einer Lösung von 19 g Ammoniumsulfat in 70 ccm Wasser vermischt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und in einer bedeckten Porzellanschale oder einem niedrigen weiten Becherglase an einem kühlen Ort zur Kristallisation gestellt. Die abgeschiedenen Kristalle sind nach dem Absaugen mit wenig kaltem Wasser abzuspülen und zwischen Filtrierpapier zu trocknen. Durch Eindampfen der Mutterlauge bei mäßiger Wärme erhält man noch weitere Mengen des Salzes.

Ausbeute: 100—120 g.

Eigenschaften: Fast farblose Oktaeder. Beim Stehen an der Luft wird das Salz oberflächlich gelbbraun. Es löst sich bei 15° in 3 T. H_2O, unlöslich in Alkohol. Die wäßrige Lösung rötet Lackmuspapier.

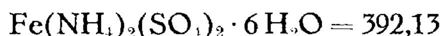
Vorgang: I. $2\,FeSO_4 + H_2SO_4 - O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$

II. $Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 = 2\,FeNH_4(SO_4)_2$ (Doppelsalzbildung)

Literatur: H. I, 1292.

216. Ferrum sulfuricum oxydulatum ammoniatum

Ferroammoniumsulfat, Mohrsches Salz



$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O = 392{,}13$

Ausgangsstoffe: 100 g konz. Schwefelsäure,
30 g Eisendraht oder kleine Nägel,
60—75 g Ammoniumkarbonat,
(eventuell 3/4 l Alkohol).

Geräte: —.

Dauer: Einige Tage (1/4).

Ausführung: Ein Gemisch aus 300 ccm Wasser und 100 g konz. Schwefelsäure wird in zwei gleiche Teile geteilt. Der eine Teil wird in einem 300-ccm-Kolben mit einem mäßigen Überschuß von metallischem Eisen (etwa 30 g) bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erwärmt und der andere Teil mit gepulvertem Ammoniumkarbonat in der Wärme neutralisiert (Lackmus!). Beide Lösungen werden hierauf heiß, nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure gesondert durch Filter, die mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet sind, filtriert, sodann gemischt und bis zum Erkalten umgerührt. Nach mehrstündigem Stehen werden die aus-

geschiedenen Kristalle abgesaugt und mit einer Mischung von 2 T. Alkohol und 1 T. Wasser nachgewaschen. Dann wird das Kristallpulver bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Filtrierpapier so lange getrocknet, bis es auf einem trockenen Uhrglase nicht mehr anhaftet. Die Lösung des Salzes in Wasser, das mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden ist, darf durch Rhodankalilösung nicht rot gefärbt werden ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$).

Zur schnelleren und besseren Abscheidung kann man die Ferroammonsulfatlösung auch unter Umrühren in das doppelte Volumen Weingeist eingießen und dann wie oben behandeln.

Ausbeute: Etwa 150—175 g.

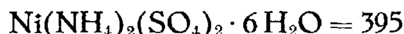
Eigenschaften: Hellbläulichgrüne Kristalle oder kristallines Pulver, löslich in 4 T. Wasser, unlöslich in Alkohol.

Vorgang: I. $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4$
II. $H_2SO_4 + (NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2SO_4 + H_2O + CO_2$
III. $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 = Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$

Literatur: Altes Manual.

217. Niccolum ammonium sulfuricum

Nickelammoniumsulfat



$Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O = 395$

Ausgangsstoffe: 20 g Nickelkarbonat,
40 g Ammoniumsulfat,
120 g verd. Schwefelsäure (16%ig).

Geräte: Mittlere Saugflasche und Nutsche.

Dauer: 1 Tag (1/4).

Ausführung: Man löst das Nickelkarbonat (20 g) in der verdünnten Schwefelsäure (120 g) und gießt die filtrierte Lösung in eine Lösung von 40 g Ammonsulfat in 80 ccm Wasser. Nach einiger Zeit scheidet sich das Doppelsalz aus; es wird abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man es in möglichst wenig siedendem Wasser auf, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak und läßt auskristallisieren.

Ausbeute: Etwa 50 g.

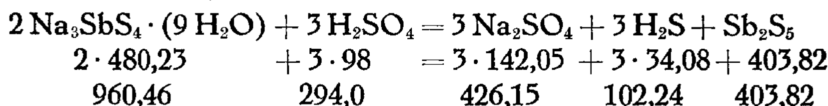
Eigenschaften: Hellgrüne Kristalle, löslich in etwa 15—16 T. H_2O.

Literatur: H. II, 243.

Berechnungsbeispiele

Darzustellen sei: Stibium sulfurat. aurantiac. (Präp. 168).

Reaktionsvorgang:



$$2\,Na_3SbS_4 \cdot (9\,H_2O) + 3\,H_2SO_4 = 3\,Na_2SO_4 + 3\,H_2S + Sb_2S_5$$
$$2 \cdot 480{,}23 \quad + 3 \cdot 98 \quad = 3 \cdot 142{,}05 + 3 \cdot 34{,}08 + 403{,}82$$
$$960{,}46 \quad 294{,}0 \quad 426{,}15 \quad 102{,}24 \quad 403{,}82$$

Aus dieser chemischen Umsetzungsgleichung gehen gleichzeitig die erforderlichen Mengenverhältnisse hervor. Z. B.:

1. Für die Umsetzung von 960,46 g Schlippesches Salz sind 294,0 g H_2SO_4 notwendig.
2. Bei dieser Umsetzung entstehen 403,82 g Sb_2S_5 und 102,24 g H_2S.

I.
Berechnung der benötigten Säuremenge

Mit Hilfe einer einfachen Gleichung kann man nun die für die Umsetzung von beispielsweise 50 g Schlippesches Salz erforderliche Menge H_2SO_4 berechnen:

$$960{,}46 : 294{,}0 = 50 : x$$
$$x = \frac{294 \cdot 50}{964{,}46}$$
$$x = 15{,}3 \quad 100\%\text{ige } H_2SO_4$$

II.
Umrechnung auf eine andere Konzentration der Schwefelsäure

Diese 15,3 g 100%ige H_2SO_4 würden nach dem Ansatze:

$$96 : 100 = 15{,}3 : x$$
$$x = \frac{100 \cdot 15{,}3}{96}$$
$$x = 16\text{ g } 96\%\text{iger Säure}$$

entsprechen. Da zur Vervollständigung der Reaktion ein Überschuß an H_2SO_4 notwendig ist, werden bei der Darstellung 20 g anstatt 16 g, also ein Überschuß von 4 g angewendet.

III.
Umrechnung der Mengenverhältnisse

Nach obiger Gleichung entstehen aus 960,46 g Schlippeschem Salz 403,82 g Sb_2S_5. Wieviel müssen aus 50 g entstehen?

$$960{,}46 : 403{,}82 = 50 : x$$

$$x = \frac{960{,}46}{403{,}82 \cdot 50}$$

$x = 21{,}02$ g Sb_2S_5 entstehen theoretisch aus 50 g.

IV.

Berechnung des Volumens gasförmiger Reaktionsprodukte

Nach obiger Gleichung entstehen aus 960,46 g Schlippeschem Salz 102,24 g H_2S. Wieviel aus 50 g?

$$960{,}46 : 102{,}24 = 50 : x$$

$$x = \frac{102{,}24 \cdot 50}{960{,}46}$$

$x = 5{,}2$ g H_2S entstehen aus 50 g.

Wieviel Liter H_2S entsprechen diese 5,2 g H_2S?

Da nach dem Avogadroschem Gesetz die Moleküle aller Gase unabhängig von deren Zusammensetzung den gleichen Raum, und zwar von 22,4 l (bei 0° und 760 mm Druck) einnehmen, so gilt folgende Gleichung:

$$34{,}02 : 22{,}4 = 5{,}2 : x$$
(= 1 Mol. H_2S)

$$x = \frac{22{,}4 \cdot 5{,}2}{34{,}02}$$

$x = 3{,}43$ l

Es entweichen also bei der Umsetzung von 50 g Schlippeschem Salz 3430 ccm Schwefelwasserstoffgas (0°, 760 mm).

V.

Kristallwassergehalt

Wieviel % Kristallwasser enthält das Schlippesche Salz?



$Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$; $9\,H_2O = 162{,}14$

480,23

$$480{,}23 : 162{,}14 = 100 : x$$

$$x = \frac{162{,}14 \cdot 100}{480{,}23}$$

$x = 33{,}76\,\%$

VI.

Ausbeuteberechnung

Nach obiger Gleichung entstehen aus 960,46 g Schlippeschem Salz theoretisch 403,82 g Sb_2S_5, nach II. aus 50 g also 21,02 g. Bei der Darstellung wurden beispielsweise erhalten 19 g. Die prozentuale Ausbeute errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$21{,}02 : 19 = 100 : x$$

$$x = \frac{19 \cdot 100}{21{,}02}; \; x = 90{,}4\,\%$$ der theoretischen Ausbeute.

VII.

Verwendung von Normallösungen an Stelle von Lösungen bekannten Prozentgehaltes

a) Bei irgendeiner Darstellung sollen 1250 ccm Normal-H_2SO_4 zugesetzt werden. Wieviel g der mir zur Verfügung stehenden 96%igen H_2SO_4 wären anstatt dessen zu nehmen?

Das Normalgewicht von H_2SO_4 als zweibasischer Säure ist $\frac{1}{2}\,H_2SO_4 = \frac{98}{2} = 49$ g. 1000 ccm n-H_2SO_4 enthalten demnach 49 g H_2SO_4, 1250 ccm also:

$$1000 : 49 = 1250 : x$$

$$x = \frac{49 \cdot 1250}{1000}, \qquad x = 61{,}25 \text{ g } H_2SO_4$$

An Stelle von 1250 ccm n-H_2SO_4 könnten also 61,25 g 100%ige Säure oder nach dem Ansatz:

$$96 : 100 = 61{,}25 : x$$

$$x = \frac{61{,}25 \cdot 100}{96}; \; x = 63{,}8 \text{ g } 96\%\text{ige } H_2SO_4$$ zugesetzt werden.

b) An Stelle von 260 ccm einer 5%igen Salzsäure soll eine Normalsäure verwendet werden. Wieviel sind hiervon zu nehmen?

Die Normal-HCl enthält als einbasische Säure 1 Gramm-Molekül = 36,465 g HCl im Liter, ist also 3,6465%ig.

Anstatt 260 ccm einer 5%igen HCl sind zu nehmen:

$$3{,}6465 : 5 = 260 : x$$

$$x = \frac{5 \cdot 260}{3{,}6465}; \; x = 356{,}5 \text{ ccm n-HCl}$$

VIII.

Beziehungen zwischen Volumen und Gewicht

Wir möchten nun anstatt abzuwiegen, die H_2SO_4 bei VII. a) abmessen. Wieviel ccm müssen wir an Stelle von 63,8 g 96%iger Säure nehmen?

Das spezifische Gewicht der 96%igen Säure ist 1,83, d. h. 183 g nehmen den Raum von 100 ccm ein. Nach dem Ansatz:

$$183 : 100 = 63{,}8 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot 63{,}8}{183} \qquad x = 34{,}9$$

müssen wir anstatt **63,8 g 34,9 ccm der 96%igen** H_2SO_4 anwenden.

In dieser Weise sind die Berechnungen bei allen Präparaten durchzuführen.

IX.

Herstellung einer bestimmten Menge Weingeist von bestimmtem Prozentgehalt

Es sollen 150 g 40 Gew.-%iger Alkohol angewendet werden. Zur Verfügung steht 96%iger Alkohol. Wie ist zu verdünnen? Man bedient sich der Formel:

$$x = \frac{a \cdot p}{P}$$

Hierin ist

a = die gewünschte Menge,
p = der gewünschte Prozentgehalt derselben,
P = der Prozentgehalt des starken Alkohols,
x = die erforderliche Menge desselben,
a — x = die Menge Wasser zur Verdünnung des starken Weingeistes.

Im obigen Beispiel also:

$$x = \frac{150 \cdot 40}{96}; \quad x = 62{,}5$$

$$a - x = 87{,}5$$

Man muß also 62,5 g 96%igen Alkohol mit 87,5 g Wasser mischen, um 150 g 40%igen Alkohol zu erhalten.

X.

Verdünnung von Alkohol auf einen bestimmten Gehalt[1]

a) Nach Gewichtsprozenten

Diese Verdünnungsart ist die einfachste und sicherste. Man bestimmt das spezifische Gewicht des Alkohols bei 15° und stellt aus der Alkoholtabelle von Windisch den Gehalt an Gewichtsprozenten fest. Hat man so den Gehalt (G) ermittelt, so sind zur Herstellung eines verdünnten Alkohols mit einem gewünschten Gehalt von g-Gew.-% g-Gew.-T. des stärkeren Alkohols mit H_2O auf G-Gew.-T. aufzufüllen.

Beispiel: Angenommen, es sei die Dichte (D_{15^0}) des gegebenen Alkohols 0,815, entsprechend einem Gehalte von 92,96 Gew.-%. Gewünscht wird ein Alkohol mit 87 Gew.-%.

Es wären 87 Gew.-T. des konz. Alkohols mit H_2O auf 92,96 oder rund 93 Gew.-T. zu verdünnen oder 100 Gew.-T. des konz. Alkohols auf $\frac{92{,}96 \cdot 100}{87} = 106{,}8$ Gew.-T., oder zur Herstellung von 100 Gew.-T. 87%igen Alkohol sind $\frac{87 \cdot 100}{92{,}96} = 93{,}6$ Gew.-T. des konz. Alkohols mit 6,4 Gew.-T. H_2O zu verdünnen.

b) Nach Volumprozenten

Man bestimmt das spezifische Gewicht des zu verdünnenden Alkohols bei 15° und ermittelt nach der Tabelle den Gehalt an Alkohol nach Vol.-%.

Beispiel: Angenommen, es sei der Gehalt zu 95,38 Vol.-% gefunden. Zur Verdünnung auf einen Gehalt von 68,5 Vol.-% (Spir. dilutus) sind dann 68,5 Vol. des Alkohols von 95,38 Vol.-% mit H_2O auf 95,38 Vol. (oder rund 95,4 Vol.) aufzufüllen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß beim Mischen von Alkohol und H_2O eine Kontraktion eintritt, so daß man nicht ohne weiteres die Wassermenge 95,38—68,5 Vol. zusetzen kann. Es muß mit H_2O aufgefüllt werden, was natürlich bei großen Mengen Schwierigkeiten macht. Bequemer ist es deshalb, zur Verdünnung nach Vol.-% erst eine Umrechnung auf Gew.-% vorzunehmen und dann danach zu verdünnen.

Beispiel: Es sollen 75 l Alkohol vom spezifischen Gewicht 0,815 = 92,96 Gew.-% zu Spir. dilut. mit 68,5 Vol.-% oder 60,5 Gew.-% verdünnt werden. Zur Verdünnung nach Gew.-% sind dann 60,5 Gew.-T. des konz. Alkohols mit H_2O auf 92,96 Gew.-T. aufzufüllen.

[1] H. I. 290.

Die 75 l konz. Alkohol mit dem spezifischen Gewicht 0,815 wiegen $75 \cdot 0,815 = 61,025$ kg und sind dann nach der Gleichung:

$$60,5 : 92,96 = 61,025 : x$$
$$x = 93,77 \text{ kg zu verdünnen.}$$

Es sind also $93,77 - 61,025 = 32,75$ kg oder Liter Wasser zuzusetzen.

Zum Vergleich seien noch folgende Zahlen angeführt:

1 Liter	Weingeist	von	95	Vol.-%	= 0,8165 kg,
1	„	„	96	„	= 0,8125 kg,
1	„	„	95	„	= 0,95 l reiner Alkohol,
1	„	„	96	„	= 0,96 l reiner Alkohol,
1	„ reiner Alkohol				= 0,79425 kg,
1 kg	Weingeist	von	95	„	= 1,22474 l = 1,16349 l reiner Alkohol,
1 kg	Weingeist	von	96	„	= 1,23077 l = 1,18162 l reiner Alkohol.

XI.
Berechnung des Prozentgehaltes von Normallösungen

Wie ist der Prozentgehalt einer doppeltnormalen Natronlauge? Eine Normallösung enthält im Liter, in Grammen ausgedrückt, das Äquivalentgewicht von NaOH, das, da es sich um eine einsäurige Base handelt, gleich dem Molekulargewicht ist und 40 beträgt. In 100 ccm sind also 4 g NaOH enthalten, in einer doppeltnormalen Lösung 8 g. Die Lösung ist demnach 8%ig.

XII.
Herstellung bestimmter Lösungskonzentrationen
(nach dem Coblenzlschen Schema)

Es soll beispielsweise eine 25%ige Lösung auf eine 8%ige Lösung mit Wasser verdünnt werden.

Man schreibt die prozentuale Konzentration der vorhandenen Lösung (25) und die Konzentration des Wassers (0) in einigem Abstande untereinander, die gesuchte Konzentration (8) in die Mitte rechts daneben, verbindet die zwei ersten Zahlen mit der dritten durch Striche, verlängert diese über die Zahl hinaus ebensoweit und schreibt an deren Ende nun die zwei durch Subtraktion übers Kreuz der kleineren von der größeren Zahl sich ergebenden Differenzen hin. Die nun gefundene Zahl gibt die relative Menge an, die von Wasser zum Mischen genommen werden muß.

```
25       8
     8
0        17
```

Es müssen also in unserem Falle 8 Teile der 25%igen Lösung mit 17 Teilen Wasser vermischt werden, um 25 Teile einer 8%igen Lösung zu bekommen.

Versuch der Einteilung der Präparate nach dem Grade der Schwierigkeit

Gruppe I (Leichteste Beispiele)

	Nr.		Nr.
Alaun, gebrannter	126	Kalziumbromid	71
Algarothpulver	170	Kalziumhydroxyd	74
Antimonpentasulfid	168	Kalziumjodid	76
Antimontrioxyd	167	Kalziumoxyd	77
Arsentrijodid	164	Kieselsäure	133
Arsentrisulfid	165	Kohlendioxyd	131
Bariumsulfat	98	Kupferalaun	58
Bleijodid	140	Mangankarbonat	198
Borsäureanhydrid	122	Mercurijodid	113
Calomel	111	Natriumbikarbonat	12
Chromoxyd	185	Natriumkarbonat	15
Eisensalmiak	145	Natriumperborat	24
Ferrichlorid	211	Schwefel, gereinigt	178
Ferrihypophosphit	204	Wasserstoff	1
Ferrophosphat	207	Wismutchlorid, basisches	172
Ferrosulfat, wasserfrei	214	Wismutnitrat, basisches	175
Jodschwefel	180	Wismutoxyjodid	173
Kaliumbisulfat	36	Zinkkarbonat	103
Kalziumborat	81	Zinkphosphat	102

Gruppe II

Ammoniakgas	143	Metaphosphorsäure	161
Ammoniumnitrat	148	Natriumamalgam	9
Ammoniumphosphat	151	Natriumammoniumphosphat	10
Bariumhydroxyd	92	Natriumphosphat	26
Bleidioxyd	139a	Nickelammoniumsulfat	217
Borsäure	121	Phosphorige Säure	162
Kaliumchromat	41	Pyrophosphorsäure	163
Kaliumdichromat	44	Quecksilberchlorid	109
Kaliumkarbonat	39	Quecksilberoxyd	117
Kupferammoniumsulfat	59	Quecksilberpräzipitat	118
Kupferoxydul	62	Schwefel, kristallis.	177
Lithiumbromid	6	Strontiumbromid	82
Lithiumchlorid	7	Strontiumjodid	84
Magnesiumbromid	68	Zinkperoxyd	101
Magnesiumperoxyd	70		

Gruppe III

Gruppe IV

Gruppe V

Gruppe VI

Alphabetisches Sachregister

(Pharmazeutische Bezeichnungen sind fett gedruckt)

A.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

W.

Z.